
THÈSE

**ÉTUDE DU REVENU DE LA STRUCTURE DE TREMPE
MARTENSITIQUE DES ALLIAGES FE - C - SI A FORTE
TENEUR EN CARBONE. Mécanismes de précipitation
et de transformation des carbures.**

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par

André SIMON

Licencié ès-Sciences Physiques
Diplômé de l'Enseignement Supérieur
Attaché de Recherches au C.N.R.S.

Soutenue le 5 Février 1972, devant la Commission d'Examen

JURY :

M. le Doyen	J. AUBRY.....	Président
MM. les Professeurs	R. FAIVRE.....	} Examinateurs
	J. BOLFA.....	
MM. les Professeurs	J. BENARD.....	} Invités
	P. LACOMBE...	

1972



A Monsieur le Professeur René FAIVRE

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

A MA FEMME

A MES FILLES

A MES PARENTS

A MES BEAUX-PARENTS.

AVANT-PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy sous la direction de Monsieur le Professeur René FAIVRE.

Nous exprimons à notre Maître, le Professeur René FAIVRE, notre vive reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a apporté à ce travail et pour les conseils et les encouragements qu'il nous a prodigués tout au long de cette étude.

Monsieur le Doyen Jacques AUBRY et Monsieur le Professeur Joseph BOLFA ont bien voulu nous faire l'honneur d'examiner notre travail et de faire partie de notre jury. Nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Jacques BENARD, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Professeur à l'Université de Paris qui a accepté d'examiner ce travail et à Monsieur le Professeur Paul LACOMBE, Professeur à l'Ecole des Mines de Paris et à la Faculté des Sciences d'Orsay, notre parrain au Centre National de la Recherche Scientifique, pour son appui bienveillant pendant toute la durée de nos recherches. Nous sommes particulièrement sensible à l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de venir à Nancy et se joindre à notre jury de thèse.

Nos remerciements respectueux s'adressent à Monsieur le Professeur Georges CHAUDRON, Membre de l'Institut, qui a bien voulu présenter à l'Académie des

Sciences des notes qui exposent une partie de ce travail.

Nous remercions chaleureusement Monsieur Gérard LE CAER pour son aide efficace pour la réalisation et les interprétations des spectres Mössbauer.

Nous remercions également tous nos camarades de laboratoire, chercheurs, techniciens et personnel des ateliers et du secrétariat, qui, à un moment ou à un autre nous ont aidé dans ce travail.

INTRODUCTION

La trempe martensitique suivie d'un revenu est un des procédés de traitements thermiques les plus couramment utilisés par les métallurgistes de l'acier. Son principal intérêt réside dans la souplesse avec laquelle il permet de régler de façon précise et sûre les propriétés d'emploi de l'acier et en particulier, ses propriétés mécaniques.

On sait que le revenu consiste à chauffer le métal à une température inférieure à la température A_1 du palier eutectoïde pour éliminer la fragilité de la martensite et finalement obtenir un alliage doué de propriétés plastiques suffisantes. Un compromis doit être réalisé entre la résistance mécanique et l'aptitude à la déformation en vue de l'adaptation du matériau aux conditions souvent très précises de son emploi.

Du point de vue structural, ce traitement consiste à transformer les phases métastables obtenues par trempe, c'est-à-dire la martensite (α') et l'austénite résiduelle (γ) dans ces phases plus stables que sont la ferrite (α) d'une part et les différents carbures de fer d'autre part. La phase graphite n'est obtenue qu'à température plus élevée.

Ce sujet a fait l'objet de très nombreuses études qui font apparaître un assez grand nombre de contradictions portant à la fois sur la nature des phases précipitées et sur les processus de précipitation.

Cependant, la division du revenu en trois étapes définit de façon sommaire les transformations observées.

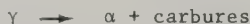
Première étape

Décomposition de la martensite α' , avec perte de tétragonalité, en martensite appauvrie α'' et précipitation d'un carbure hexagonal, le carbure $\underline{\epsilon}$.

Cette étape peut s'écrire : $\alpha' \rightarrow \alpha'' + \text{carbure } \underline{\epsilon}$.

Deuxième étape

Décomposition de l'austénite résiduelle avec formation de ferrite et de carbures.



Troisième étape

Décomposition du carbure $\underline{\epsilon}$ avec formation d'un carbure que de nombreux auteurs ont rapproché du carbure de Hägg (ou χ) de synthèse. Par revenu à 700°C, il se forme de la cémentite.



Ces trois étapes sont très bien séparées lorsque l'alliage possède une teneur en silicium élevée. Elles peuvent se superposer plus ou moins complètement lorsque cette teneur est faible. Cette remarque vaut d'ailleurs surtout pour la seconde et la troisième étape.

Nous avons effectué notre étude d'abord par les méthodes "classiques" que sont la dilatométrie différentielle, la dureté et la microdureté, la diffraction des rayons X, la microscopie optique et la microscopie électronique sur répliques d'extraction. Nous verrons dans quelle mesure l'interprétation des résultats obtenus

par certaines méthodes comme, par exemple, la diffraction des rayons X est limitée par la finesse des particules de carbures qui précipitent au cours du revenu.

Par contre, la microscopie électronique sur lames minces et la spectrométrie Mössbauer nous ont permis d'identifier les phases formées et de proposer des mécanismes de précipitation.

Nous avons d'une part choisi des alliages à teneur en carbone élevée et, d'autre part, introduit du silicium. La teneur en carbone et silicium est telle que la saturation de l'austénite à 1130°C soit pratiquement atteinte. Ainsi obtenons-nous des alliages représentatifs de l'austénite des fontes. D'autre part, les teneurs en silicium de l'ordre de 3 % ont une influence stabilisante très nette sur le carbure $\underline{\epsilon}$. Cette influence avait déjà été mise qualitativement en évidence par Pomey (1) et par Fau (2). C'est précisément la stabilité accrue du carbure $\underline{\epsilon}$ qui est responsable de la séparation de la seconde et de la troisième étape du revenu en deux phénomènes bien distincts.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

1 - Elaboration des alliages

Nous avons préparé nos alliages à partir de fer ex-carbonyle dont les principales impuretés sont :

carbone : 0,040 %
azote : 0,022 %
oxygène : 0,22 %

de carbone pour analyse spectrographique (traces de Si, Mg, Al, Cu, Fe) et de silicium à 99,99 %. Ces poudres sont mélangées puis compactées, fondues et coulées sous vide dans un four à induction. Le creuset est constitué en pisé réfractaire de Péchiney composé principalement d'environ 29 % de MgO et 70 % de Al_2O_3 . La lingotière en acier est de forme parallélépipédique de 22 mm × 25 mm × 150 mm ce qui nous permet d'obtenir des lingots très faciles à découper.

Les compositions des principaux alliages que nous avons élaborés sont les suivantes :

Alliage I	: 2,4 % C	0 % Si
Alliage II	: 2,0 % C	0,5 % Si

Alliage III : 1,75 % C	0,54 % Si
Alliage IV : 1,42 % C	3,20 % Si
Alliage V : 1,58 % C	0,50 % Si

2 - Mise en forme des échantillons

Le découpage du lingot s'effectue à l'aide d'une tronçonneuse que nous avons construite au laboratoire qui comporte un refroidissement énergétique de l'échantillon à l'aide de trois jets d'eau orientables. Ainsi, évitons-nous toute décarburation superficielle au cours du tronçonnage.

Nous prélevons en général deux types d'échantillons :

- des éprouvettes de dilatométrie constituées par un parallélépipède de 20 mm de longueur et de 2 mm × 3 mm de base.
- des plaquettes d'environ 500 mm² et de 1 à 1,5 mm d'épaisseur qui serviront aux expériences de microscopie électronique et de diffraction des rayons X.

3 - Traitement des échantillons

L'austénitisation est effectuée sous vide pendant 20 minutes à 1130°C. Ensuite, les échantillons sont trempés rapidement soit dans l'eau à 20°C, soit dans l'eau à - 5°C en vue d'accélérer le refroidissement. D'autre part, nous avons immergé une partie des éprouvettes brutes de trempe à l'eau dans l'azote liquide afin d'obtenir une transformation martensitique plus complète.

Tous les revenus sont effectués en température croissant à raison de 300°C/h. Nous les caractérisons seulement par la température θ_r atteinte en fin de revenu. Chacun d'entre eux est suivi d'un refroidissement rapide à l'air. Nous pourrions donc rattacher immédiatement chaque température de revenu étudiée à la

dilatométrie correspondante.

II - METHODES D'ETUDES

1 - Dilatométrie différentielle

La dilatométrie différentielle permet de mettre en évidence facilement toutes les transformations se traduisant par une variation de volume des échantillons.

Le dilatomètre utilisé est un dilatomètre différentiel de Chévenard, à enregistrement photographique, modifié par Donzé (3), dans notre laboratoire, de manière à maintenir les échantillons sous vide.

Nous avons effectué deux types de dilatométries :

a) - Dilatométrie différentielle en température croissant à la vitesse de 300°C/h

L'étalon utilisé est constitué par du pyros et permet de graduer l'axe des températures donné en abscisse et la différence de dilatation entre le pyros et l'échantillon est donnée, en ordonnée, avec une amplification de 600. Nous enregistrons donc sur la dilatométrie une courbe de variations de la dilatation différentielle en fonction de la température.

Une mesure précise de la température est contrôlée par un thermocouple placé près de l'échantillon.

b) - Dilatométrie isotherme

Nous enregistrons, à l'aide du même dilatomètre, une courbe de variation de la longueur de l'échantillon en fonction du temps pour une température de

maintien préalablement choisie. L'enregistrement est effectué sur du papier photographique enroulé sur un tambour tournant à la vitesse de 1 tour par 12 heures ou de 1 tour par 24 heures. L'amplification de la variation de longueur est de 1200.

La figure 1 montre un tel enregistrement. La courbe A donne la température et la courbe B les variations de longueur. La courbe A permet de suivre la mise en température puis son maintien pendant toute l'expérience.

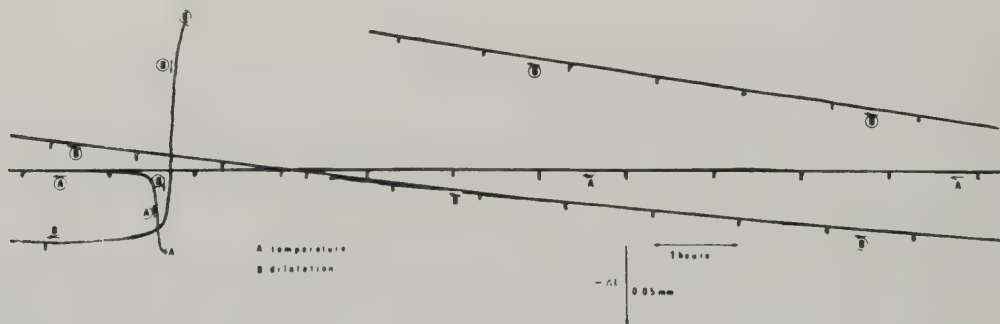


FIGURE 1

Enregistrement photographique d'une dilatométrie isotherme (Expansion de graphitisation à 502°C)

La courbe A donne l'enregistrement de la température en fonction du temps.

La courbe B donne l'enregistrement de la dilatation en fonction du temps.

2 - Dureté et microdureté

Les études de dureté sont extrêmement utiles dans notre cas où les différents traitements se traduisent par la formation de phases de duretés très différentes.

a) - Dureté

L'essai de dureté utilisé est l'essai Vickers. La charge employée est de 30 kgP.

b) - Microdureté

Les essais de microdureté permettent de comparer la dureté des différentes phases en présence pourvu que leur surface soit très nettement supérieure au diamètre de l'empreinte.

Nous avons utilisé un microduromètre Vickers monté sur un microscope Reichert. La charge utilisée est de 50 g et le diamètre des empreintes, pour les différentes phases étudiées, est compris entre 3 et 7 microns.

3 - Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un goniomètre à compteur utilisant la méthode par réflexion de Bragg-Brentano. Nous avons utilisé le rayonnement K_{α} du cobalt isolé au moyen d'un monochromateur à lame de quartz courbe.

Les diffractogrammes sont obtenus sur deux types d'échantillons.

a) - Echantillons massifs

Nous avons utilisé les plaquettes de 500 mm² de surface. Ces plaquettes sont polies par abrasion jusqu'au papier 600 puis électrolytiquement en vue d'éliminer la couche superficielle écrouie. Nous obtenons ainsi les clichés de diffraction de la martensite, de la ferrite et de l'austénite.

b) - Carbures extraits

Les carbures sont extraits chimiquement par dissolution de la matrice dans une solution à 40 % d'acide nitrique dans l'alcool éthylique. Ce réactif attaque énergiquement la ferrite et pratiquement pas les carbures.

Cette opération est menée de la façon suivante : attaque pendant 5 minutes dans le réactif, puis lavage énergique à l'alcool éthylique, séchage puis grattage de l'échantillon pour recueillir les carbures déchaussés. Elle doit être effectuée une cinquantaine de fois pour que l'on obtienne une quantité de poudre suffisante pour faire un diffractogramme. Nous parvenons ainsi à éliminer presque totalement la ferrite.

4 - Microscopie optique

Les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'à la pâte de diamant de 2 µ puis attaqués plus ou moins à l'aide de nital à 4 %.

3 - Microscopie électronique

La microscopie électronique est particulièrement efficace pour la mise en évidence de précipités extrêmement fins et pour leur identification grâce à la microdiffraction des électrons.

Nous avons utilisé un microscope électronique Philips EM 200 avec une tension d'accélération des électrons de 100 kV.

a) - Préparation des échantillons

α - Répliques d'extraction

Pour extraire les carbures précipités, nous avons utilisé la technique des répliques doubles collodion-carbone. L'attaque des échantillons est faite au nital à 4 % pendant une à deux minutes, puis la surface de l'échantillon est recouverte d'une couche de collodion qui est arrachée après une heure de séchage. On dépose sur cette empreinte en collodion une couche de carbone d'une centaine d'angstroëms d'épaisseur puis on dissout le collodion dans l'acétone.

La réplique utilisée dans le microscope électronique est donc constituée par une couche de carbone présentant, en positif, le relief de l'échantillon et contenant les particules extraites.

β - Lames minces (4) (5)

La préparation des lames minces comprend deux étapes :

- L'amincissement mécanique

Les échantillons utilisés sont des plaquettes d'environ 1 à 1,5 mm d'épaisseur et 5 cm² de surface. Les traitements thermiques sont effectués d'abord et l'amincissement mécanique ensuite.

Cet amincissement est effectué par abrasion sous l'eau sur du papier allant du n° 80 au n° 600. La finition est faite à la pâte de diamant de 20 μ .

Nous arrivons ainsi à obtenir une plaquette de 5/100 à 10/100 de mm d'épaisseur. Il faut signaler la difficulté de l'aminçissement mécanique d'échantillons aussi fragiles que nos échantillons trempés. Aussi avons-nous été amené à concevoir un support d'aminçissement mécanique spécial dont le schéma est donné par la figure 2.

La plaquette est collée sur la face inférieure du support à l'aide de vernis pour enrobage. Les trois vis terminées par une pastille de carbure de tungstène permettent à la fois de rattrapper les défauts de parallélisme des deux faces de la lame et de régler son épaisseur.

Pour éviter les problèmes dus à la fragilité des lames, nous avons également essayé d'effectuer les traitements thermiques sur les lames préamincies

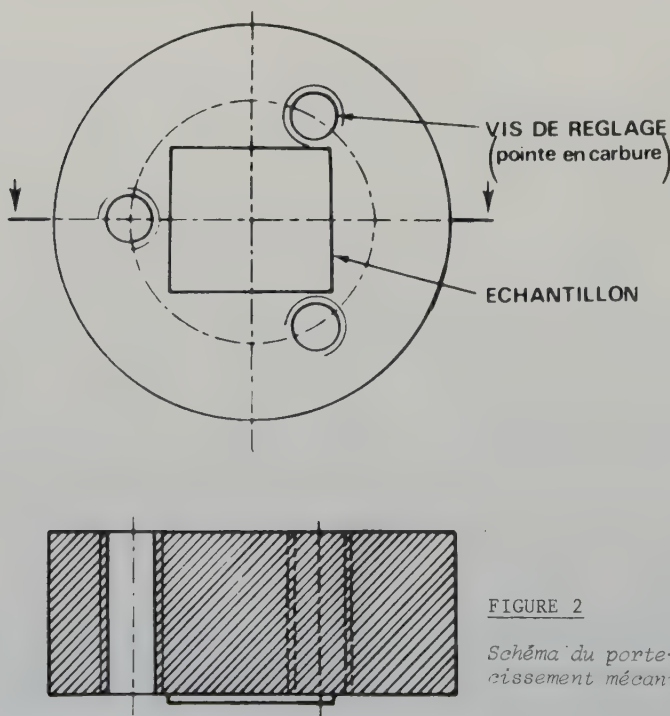


FIGURE 2

Schéma du porte-échantillon pour l'aminçissement mécanique.

mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 1/10 de millimètre. Malheureusement, au cours de leur trempe, ces lames se déforment tellement qu'elles sont inutilisables pour l'amincissement électrolytique.

- L'amincissement électrolytique

Il s'agit d'une technique assez délicate surtout dans le cas des alliages à forte teneur en carbone (4) (5). Il est très difficile d'obtenir un amincissement uniforme portant à la fois sur la matrice et les carbures précipités. En général, la matrice de ferrite se dissout plus rapidement que les carbures.

La cellule de polissage électrolytique est composée de deux cathodes verticales en acier inoxydable d'environ 50 cm² de surface et écartées de 5 centimètres. L'échantillon en position d'anode est suspendu verticalement au milieu de ces deux cathodes. L'ensemble est placé dans un b cher d'un litre qui contient l'électrolyte.

Nous avons utilisé plusieurs types d'électrolytes :

Un mélange perchlorique acétique à 15 % d'acide perchlorique. L'amincissement est très rapide mais la ferrite s'attaque trop rapidement par rapport aux carbures.

Un électrolyte composé de 95 % d' thermonobutylique de l'éthylène glycol et 5 % d'acide perchlorique. C'est cet électrolyte qui donne les meilleurs résultats. D'une part, l'attaque est beaucoup plus lente, donc plus facile à contrôler et d'autre part, le rapport des vitesses de dissolution entre la ferrite et les carbures est beaucoup plus faible. L'amincissement optimal est obtenu pour une température de l'ordre de 10 C.

Le paramètre qui nous a permis d'adapter le polissage aux échantillons différemment traités est la tension d'électrolyse, comprise entre 15 volts pour l'alliage à 0,5 % de silicium trempé et 22 volts pour ce même alliage revenu à 500°C. Pour des températures de revenu intermédiaires, la valeur de cette tension est comprise entre ces deux valeurs extrêmes. De façon générale, elle croît avec la température de revenu.

Pour l'alliage contenant 3,2 % de silicium, les tensions utilisées sont un peu inférieures.

b) - Etudes effectuées en microscopie électronique

A côté des images obtenues jusqu'à un grossissement $\times 200.000$, nous pouvons faire des clichés de microdiffraction des électrons. Nous choisissons la plage de diffraction à l'aide d'un diaphragme de sélection dont nous pouvons faire varier la surface depuis $100 \mu^2$ jusqu'à environ $0,1 \mu^2$. Ce petit diaphragme permet d'isoler soit une seule particule soit plusieurs petites particules ayant la même orientation. On obtient ainsi soit un cliché de monocristal soit un cliché équivalent provenant d'éléments en orientation de fibre.

D'autre part, la platine porte-objet d'inclinaison variable entre $- 30^\circ$ et $+ 30^\circ$ sur l'EM 200 et entre $- 60^\circ$ et $+ 60^\circ$ sur l'EM 300 que nous avons également utilisé, permet d'obtenir plusieurs clichés de diffraction de la même plage pour des orientations très différentes.

Le microscope que nous avons utilisé est également équipé d'une platine chauffante qui permet de porter, in situ, l'échantillon jusqu'à une température de 800°C. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple en contact avec la grille porte-objet. Malheureusement, l'échantillon s'oxyde dès 200°C dans le vide nécessaire au fonctionnement correct du microscope. Nous pensons que

cette oxydation est favorisée par le dégazage du ciment réfractaire qui enrobe la résistance chauffante. Nous sommes parvenu souvent à l'éliminer en effectuant, avant la manipulation, un dégazage du porte-échantillon d'une durée de quelques heures à 800°C.

6 - Effet Mössbauer

Les principes de cette méthode d'étude ainsi que ses applications en métallurgie sont exposés en (6).

Nos études ont été effectuées sur le spectromètre commercial ELRON à accélération constante qui nécessite l'emploi d'un analyseur multicanaux fonctionnant comme mémoire. La source Mössbauer de 5 millicuries est du ⁵⁷Co dispersé dans une matrice de palladium.

CHAPITRE II

DESCRIPTION ET ETUDE CINETIQUE DES TRANSFORMATIONS DE LA MARTENSITE ET DE L'AUSTENITE RESIDUELLE AU COURS DU REVENU.

I - ETUDE GENERALE DU REVENU

Les méthodes d'étude classique telles que la dilatométrie différentielle, la dureté et la microdureté, la micrographie optique, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique sur répliques d'extraction permettent une bonne approche des phénomènes qui se produisent tant dans la martensite que dans l'austénite résiduelle au cours du revenu. Elles nous ont permis de bien situer les transformations, de déterminer la nature des constituants en présence, mais en général, elles ne permettent pas de déterminer avec certitude le processus même des transformations.

Ces méthodes classiques avaient été utilisées par P. Fau (2) au cours de son étude sur le revenu de la martensite. Cet auteur a étudié différents types d'alliages fer-carbone et d'alliages ternaires contenant du silicium, du manganèse et du molybdène. Les résultats qu'il a obtenus dépendent beaucoup de l'alliage étudié. Aussi nous a-t-il semblé utile d'établir des données sur nos propres alliages afin de les relier directement aux résultats que nous aurons obtenus par les méthodes nouvelles que sont la microscopie électronique sur lames minces et la spectrométrie Mössbauer.

1 - Etude par dilatométrie différentielle

Les différentes transformations qui se produisent au cours du revenu de structures martensitiques se font avec variation de volume. C'est pourquoi la dilatométrie, et, plus particulièrement, la dilatométrie différentielle sont très bien adaptées à la recherche des domaines où se situent les phénomènes de précipitation et de transformation de phase.

Néanmoins, les résultats de la dilatométrie ne peuvent s'interpréter qu'à la lumière des informations obtenues par les méthodes d'étude structurale.

a) - Alliage fer-carbone-silicium à 1,75 % C et 0,54 % Si

α - Courbes expérimentales

Les courbes de la figure 3 montrent les dilatométries en température croissant à la vitesse de 300°C/h obtenues sur le même alliage, l'une (A)

ALLIAGE à 1,75 % C et 0,54 % Si

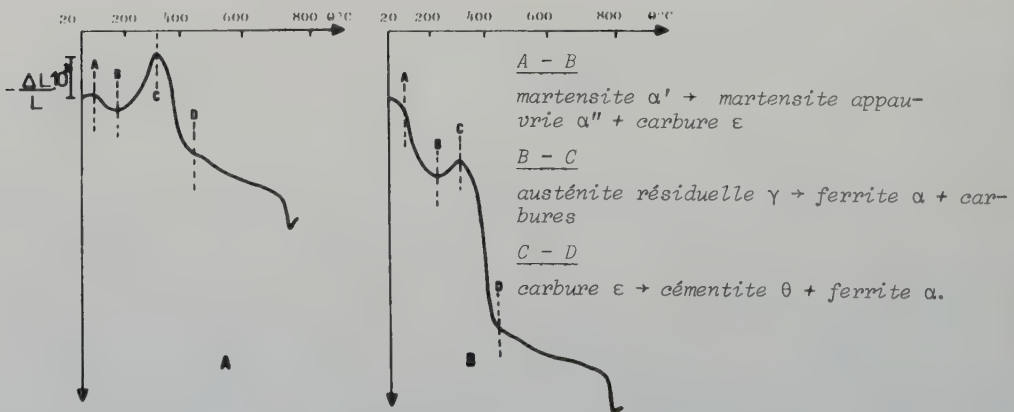


FIGURE 3

Dilatométries différentielles en température croissant à la vitesse de 300°C/h après trempe à l'eau (A) et trempe à l'eau puis à l'azote liquide (B).

après trempe directe dans l'eau à 20°C, l'autre (B) après une trempe étagée 20°C et - 196°C.

Dès la température de 100°C, nous observons une contraction A B liée à la fois à la perte de tétragonalité de la martensite et à la première précipitation de carbures.

C'est la première étape du revenu.

Entre 200 et 300°C, nous observons une dilatation B C qui correspond à la décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite et carbures.

C'est la deuxième étape du revenu.

Entre 300 et 400°C, se produit à nouveau une contraction C D qui correspond à la transformation du carbure ϵ en cémentite.

Ce phénomène constitue la troisième étape du revenu.

Au-delà de 400°C, il n'y a plus d'anomalies importantes sur la courbe dilatométrique.

La comparaison entre les courbes A et B montre que l'interprétation des courbes dilatométriques est correcte. La trempe jusqu'à l'azote liquide réduit bien l'amplitude de l'anomalie due à la transformation de l'austénite résiduelle et accroît considérablement celle des contractions liées aux transformations de la martensite.

β - Courbes dilatométriques prévues par le calcul

Nous avons essayé de déterminer l'allure des courbes dilatométriques par le calcul à partir des volumes moyens occupés par un atome de fer dans chacun

des constituants en présence et de leurs coefficients de dilatation. Les données relatives aux volumes moyens que les mesures précises des paramètres cristallins permettent d'établir sont :

Martensite α' à 1,75 % C	$\bar{V} \text{ Fe}_{\alpha'} = 12,416 \text{ \AA}^3$
Austénite γ à 1,75 % C	$\bar{V} \text{ Fe}_{\gamma} = 11,98 \text{ \AA}^3$
Ferrite α à 0,02 % C	$\bar{V} \text{ Fe}_{\alpha} = 11,777 \text{ \AA}^3$
Carbure ϵ à 8,26 % C	$\bar{V} \text{ Fe}_{\epsilon} = 14,23 \text{ \AA}^3$
Cémentite θ à 6,67 % C	$\bar{V} \text{ Fe}_{\theta} = 12,90 \text{ \AA}^3$

Pour le carbure ϵ , nous avons adopté la formule $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ (7, 8) et pour la cémentite la formule stoechiométrique Fe_3C .

D'autre part, nous avons tenu compte, pour nos calculs, des dilatations de (α) et de (γ) . Les coefficients de dilatation utilisés sont $\bar{\alpha} = 14,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour la ferrite (α) et $\bar{\alpha} = 23,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour l'austénite γ .

A partir de ces données, nous avons reconstitué les courbes dilatométriques en superposant les dilatations purement thermiques des différentes phases en présence et les anomalies isothermes correspondant aux différentes transformations de phases.

Les courbes de la figure 4 reproduisent les schémas ainsi obtenus. La courbe A représente la décomposition de l'austénite à 250°C, la courbe B celle de la martensite que nous avons divisée en deux étapes : la première à 150°C et la deuxième à 350°C. Les courbes pointillées tiennent compte du fait que les transformations ne se produisent pas de façon instantanée à une température donnée mais

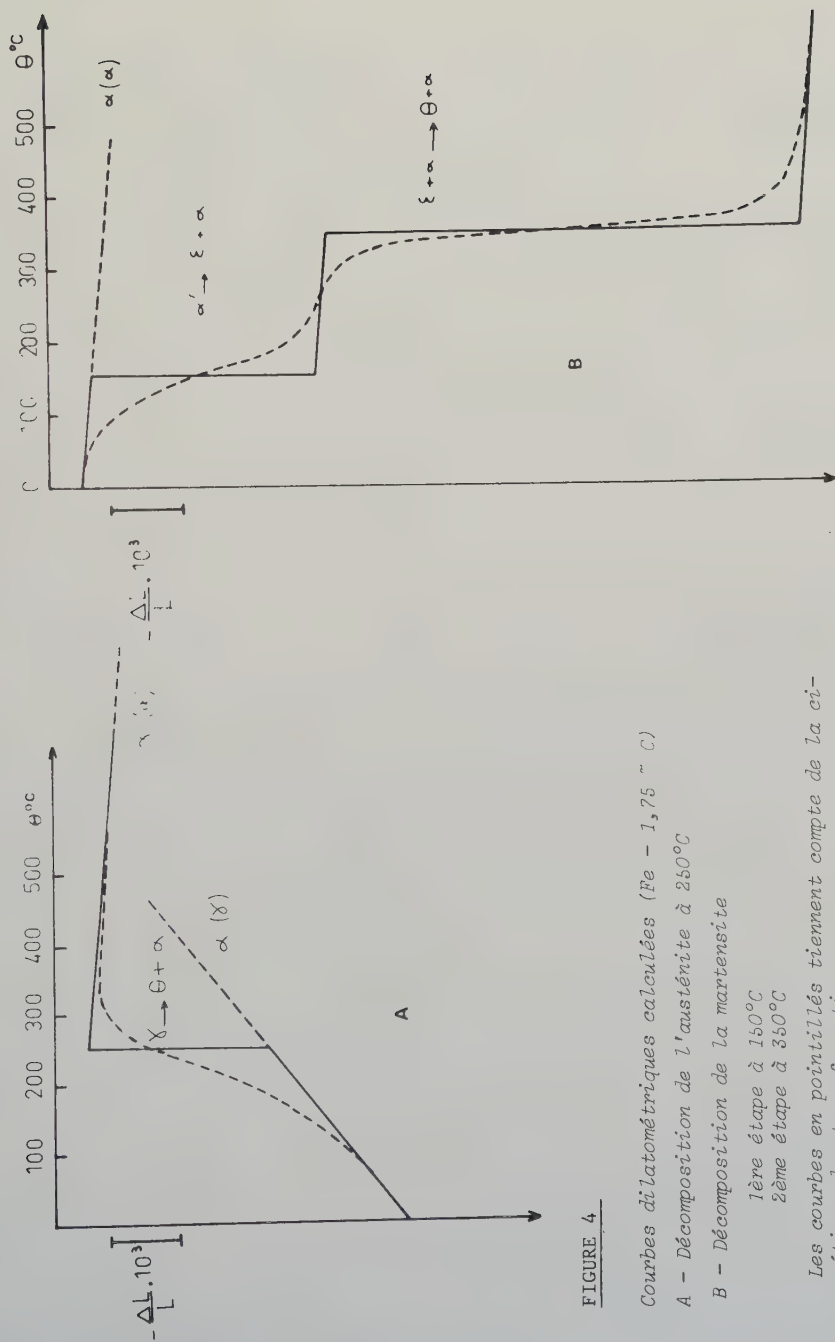


FIGURE 4

Courbes dilatométriques calculées (Fe - 1,75 % C)

A - Décomposition de l'austénite à 250°C

B - Décomposition de la martensite

1ère étape à 150°C

2ème étape à 350°C

Les courbes en pointillés tiennent compte de la cinétique des transformations.

s'étalent sur un certain intervalle de température. Ces dernières courbes sont beaucoup plus proches de la réalité.

La courbe de la figure 5 donne le schéma obtenu si l'on imagine le revenu d'un mélange de phases à 50 % de martensite (α') et 50 % d'austénite (γ). Nous observons ainsi les trois étapes du revenu. La courbe calculée est en fait assez proche de la courbe expérimentale (Figure 3 A) qui se rapporte à un alliage contenant environ 40 % de martensite et 60 % d'austénite résiduelle.

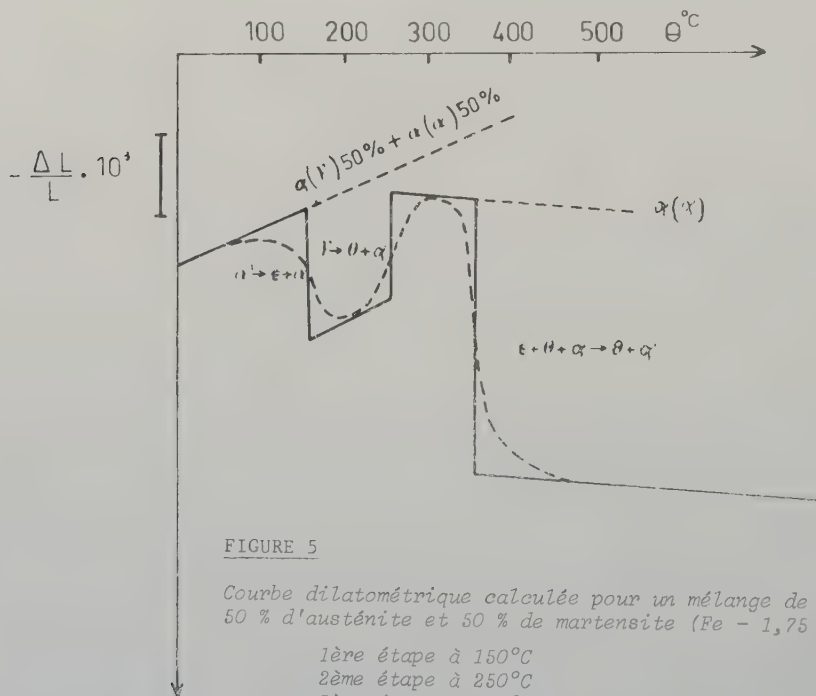


FIGURE 5

Courbe dilatométrique calculée pour un mélange de 50 % d'austénite et 50 % de martensite (Fe - 1,75 % C)

1ère étape à 150°C

2ème étape à 250°C

3ème étape à 350°C

La courbe en pointillés tient compte de la cinétique des transformations.

b) - Alliage fer-carbone-silicium à 1,42 % C et 3,2 % Si

Les courbes de la figure 6 représentent les dilatométries en température croissant à la vitesse de 300°C/h. obtenues d'une part sur un alliage trempé seulement dans l'eau à 20°C (courbe A), d'autre part sur un alliage ayant subi une trempe étagée : trempe dans l'eau à 20°C suivie d'une trempe dans l'azote liquide (courbe B).

La comparaison entre ces courbes et celles de l'alliage à 0,54 % de silicium nous permet de les interpréter de la façon suivante :

- la contraction AB située entre 100 et 250°C correspond à la décomposition de la martensite α' et à la précipitation concomittante du carbure ϵ .

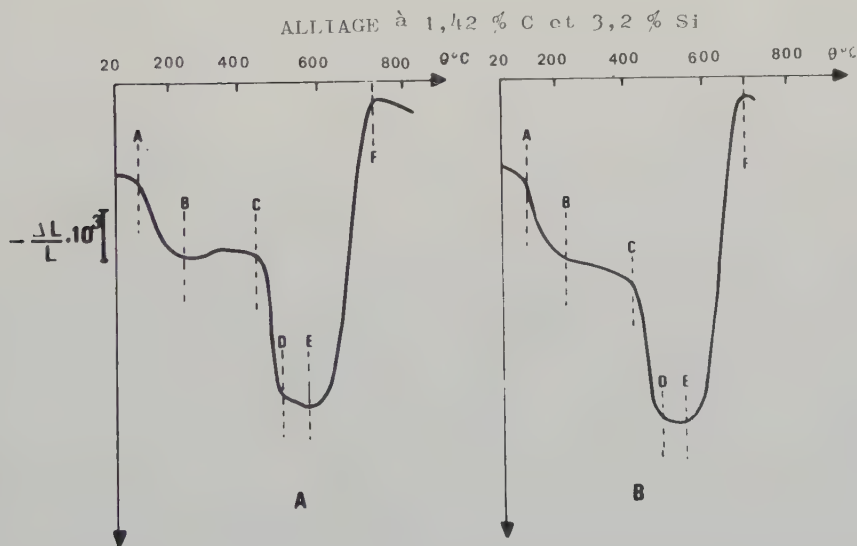


FIGURE 6

Dilatométries différentielles en température croissant à la vitesse de 300°C/h. après trempe à l'eau (A) et trempe à l'eau puis à l'azote liquide (B).

- A - B : martensite α' $\rightarrow$ martensite appauvrie α'' + carbure ϵ
- B - C : austénite résiduelle γ $\rightarrow$ ferrite α + carbures
- C - D : carbure ϵ $\rightarrow$ cémentite θ + ferrite α .
- E - F : cémentite θ $\rightarrow$ graphite + ferrite α .

- la légère dilatation BC de la courbe de la figure 6A située entre 250 et 300°C correspond à la décomposition de l'austénite résiduelle ; elle est absente dans le cas de la trempe dans l'azote liquide (figure 6B).
- la contraction CD située entre 430 et 500°C correspond à la transformation du carbure ϵ .
- vers 600°C, une forte dilatation EF est due à la graphitisation de l'alliage.

Nous verrons plus loin (Chapitre V) qu'en ce qui concerne l'austénite résiduelle, l'interprétation que nous donnons ici, à la suite de la seule étude dilatométrique, est incomplète et partiellement incorrecte.

2 - Etude des variations de la dureté et de la microdureté avec la température de revenu.

Un deuxième moyen d'étude commode du revenu de la martensite est la mesure de la dureté. Les informations obtenues par cette méthode permettent de mettre en évidence les transformations structurales au cours du revenu parce que, très souvent, celles-ci conduisent à la formation de phases de duretés très différentes. D'autre part, la dureté est particulièrement sensible à l'état de dispersion des précipités.

a) - Alliage fer-carbone-silicium à 1,75 % C et 0,54 % Si

α - Etude par dureté

La figure 7 représente les variations de dureté en fonction de la température de revenu. Sur les courbes A et B obtenues l'une sur l'alliage trempé

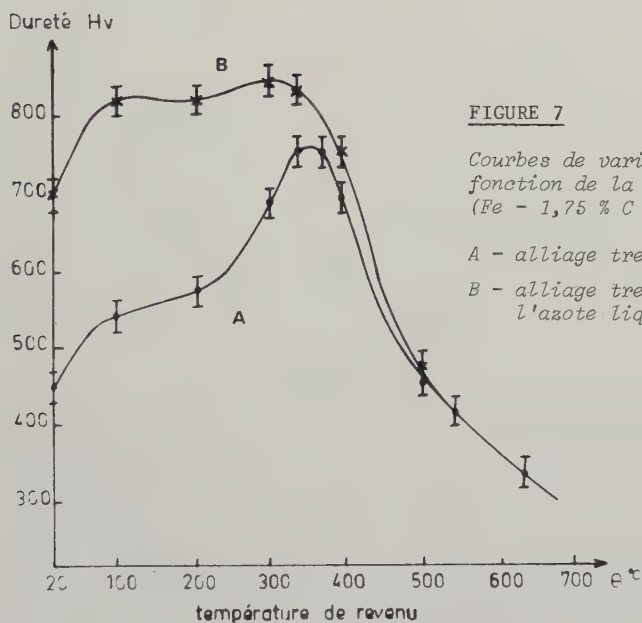


FIGURE 7

Courbes de variation de la dureté en fonction de la température de revenu (Fe - 1,75 % C - 0,54 % Si)

A - alliage trempé à l'eau

B - alliage trempé à l'eau puis à l'azote liquide

dans l'eau à 20°C (courbe A), l'autre sur l'alliage trempé dans l'eau puis dans l'azote liquide (courbe B), on observe entre 20 et 100°C une augmentation de dureté d'environ 100 H_V . Rappelons que dans ce domaine de température les dilatométries ne présentent aucune anomalie. Par contre, entre 100 et 200°C où nous observons une contraction sur la courbe dilatométrique, nous ne relevons aucun effet particulier sur la dureté.

La transformation de l'austénite résiduelle provoque, entre 200 et 300°C, une très forte augmentation de dureté. Cette augmentation est d'autant plus forte que la quantité d'austénite est plus importante. Ainsi, lorsque l'alliage a été trempé dans l'azote liquide, il n'y a pratiquement plus d'augmentation de dureté.

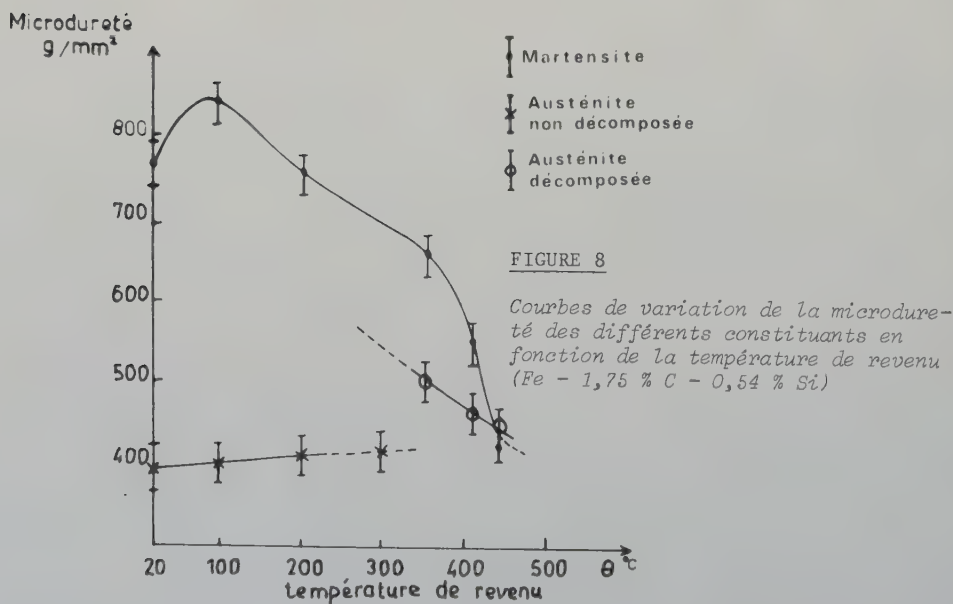
A partir de 350°C, la dureté descend brutalement. Cette chute est due à la transformation du carbure ϵ . Elle est liée à la contraction observée par dilatométrie.

Au-delà de 500°C, la dureté continue à diminuer, mais moins rapidement. Les courbes A et B tendent l'une vers l'autre à partir de 350°C et sont pratiquement confondues au-delà de 450°C. Après coalescence de la cémentite, les états finaux sont identiques.

β - Etude par microdureté

Dans l'alliage à 1,75 % C et 0,54 % Si trempé à l'eau à 20°C, nous avons la chance d'obtenir des aiguilles de martensite ainsi que des plages d'austénite résiduelle de taille suffisante ($\sim 300 \mu^2$) pour permettre de faire des mesures correctes de microdureté séparément sur chacune de ces phases.

La figure 8 montre l'évolution de la microdureté avec la température



de revenu. Nous n'avons pas pu tracer ces courbes au-delà de 450°C car il est extrêmement délicat de distinguer, au microscope optique, les produits de décomposition de la martensite de ceux de l'austénite résiduelle, lorsque la température de revenu est suffisamment élevée. Cette observation rejoint l'interprétation des courbes duretés dans le domaine des températures supérieures à 450°C.

Pour la martensite, nous retrouvons une augmentation de la microdureté entre 20 et 100°C, puis une décroissance d'abord lente, jusque vers 350°C, puis de plus en plus rapide entre 350 et 450°C.

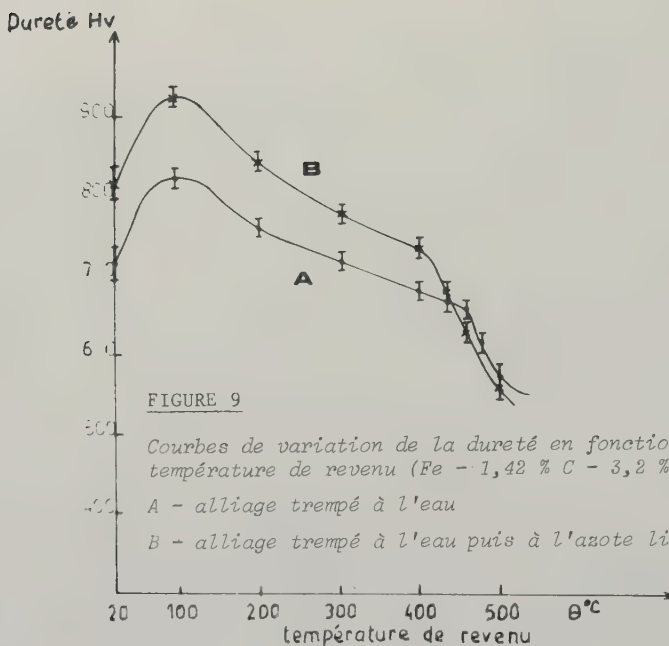
En ce qui concerne l'austénite résiduelle, la microdureté reste pratiquement constante jusqu'à sa décomposition. L'austénite transformée a une microdureté plus élevée qui décroît ensuite lorsque la température de revenu s'est élevée.

Il nous faut signaler que cette étude est compliquée par le fait qu'après revenu vers 200°C, lors du retour à la température ambiante, il y a une nouvelle formation de martensite. Ce phénomène sera étudié en détail au chapitre V.

Néanmoins, l'évolution de la microdureté de chacun de ces constituants rend bien compte de la variation de dureté observée dans le mélange de ces deux phases.

b) - Variations de la dureté de l'alliage fer-carbone-silicium à 1,42 % C et 3,2 % Si

Les courbes de la variation de dureté de cet alliage (*figure 9*) s'interprètent de la même façon : augmentation entre 20 et 100°C, décroissance lente entre 100 et 430°C, puis rapide au-delà de 430°C, c'est-à-dire dans le domaine de transformation du carbure ϵ .



Il faut remarquer que l'expansion BC attribuée à la transformation de l'austénite résiduelle (dilatométrie de la figure 4A) ne se traduit par aucune variation de dureté. D'autre part, la chute brutale de la dureté se produit vers 410°C pour l'échantillon trempé dans l'azote liquide, donc dépourvu d'austénite résiduelle, et vers 460°C seulement pour l'échantillon trempé uniquement dans l'eau à 20°C et qui contient une forte proportion d'austénite résiduelle.

Ces deux effets s'expliquent par la décomposition de l'austénite résiduelle en deux étapes. La première qui se traduit par une expansion entre 250 et 350°C, ne conduit qu'à la précipitation d'une ferrite (chapitre V) dont la dureté est voisine de celle de l'austénite. La deuxième, dont la variation volumique se produit au début de la décomposition du carbure ϵ (chapitre V) conduit à la formation de carbures dont la dureté est très supérieure à celle de l'austénite, et par conséquent compense partiellement la chute de dureté produite par la décomposition du carbure ϵ .

3 - Etude par microscopie optique

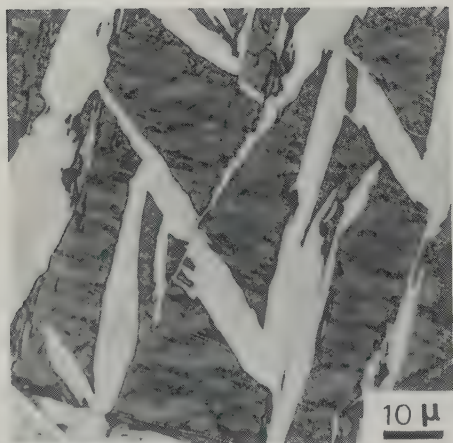
La microscopie optique permet de suivre l'évolution des proportions de martensite et d'austénite résiduelle dans nos alliages trempés. Cette méthode met également en évidence la décomposition de ces deux phases. Cependant, le pouvoir séparateur du microscope optique ne permet pas d'identifier leurs produits de décomposition et, en particulier les carbures extrêmement fins. Par contre, l'état d'avancement des différentes transformations peut être saisi, car la vitesse d'attaque par le nital à 4 % est très élevée dans le cas de phases contenant des précipités très fins.

a) - Alliage fer-carbone-silicium à 1,75 % C et 0,54 % Si

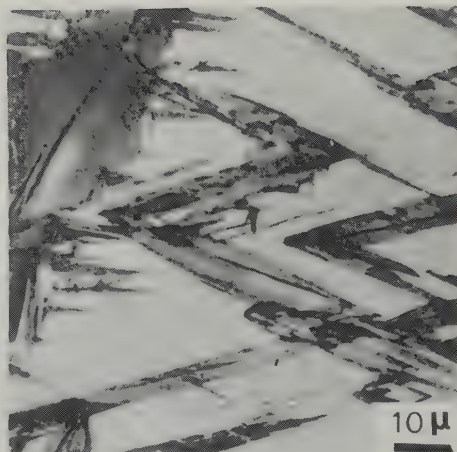
La figure 10 montre l'évolution, au cours du revenu, d'un échantillon trempé dans l'eau à 20°C. Sur les micrographies optiques, nous pouvons saisir les différentes étapes de ce revenu. Par comparaison entre les micrographies a et b, on voit que les deux constituants ont inversé leur teinte : sans revenu, l'austénite résiduelle est grise et la martensite blanche tandis qu'après revenu à 120°C, l'austénite apparaît en blanc et la martensite en gris. Ceci constitue le phénomène bien connu d'inversion de teinte de la martensite. Génin (6) l'attribue au début de la croissance des germes de carbure ϵ . Il correspond effectivement au début de la contraction observée en dilatométrie.

Pour ces basses températures de revenu, on observe une précipitation très nette à l'intérieur de la martensite alors que l'austénite résiduelle ne semble pas évoluer.

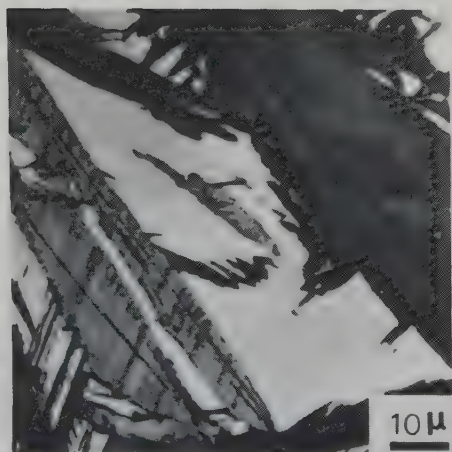
Les trois micrographies c, d, e de *la figure 10* (revenu à 282, 323 et 340°C) montrent la disparition progressive de l'austénite résiduelle.



a



b



c



d



e



f

FIGURE 10

Micrographies optiques (Fe - 1,75 % C - 0,54 % Si)

Attaque au nital à 4 %

a) trempé à l'eau (sans revenu)

b) après revenu à 120°C

c) après revenu à 282°C

d) après revenu à 323°C

e) après revenu à 340°C

f) après revenu à 420°C

Par contre, nous ne pouvons saisir la transformation du carbure $\underline{\epsilon}$, car après revenu à 340 ou 420°C (micrographies e et f de la *figure 10*), les micrographies optiques ne présentent pas de différence sensible.

b) - Alliage fer-carbone-silicium à 1,42 % C et 3,2 % Si

Nous trouvons une grande analogie avec l'échantillon précédent mais par suite de la teneur en carbone plus faible, la quantité d'austénite résiduelle est moindre. La *figure 11* montre les micrographies obtenues.

Nous retrouvons le phénomène d'inversion de teinte de la martensite (micrographies a et b).

A 380°C, les zones d'austénite résiduelle présentent une précipitation résolue au microscope optique. Cette précipitation a lieu pendant l'expansion qui se produit entre 250 et 350°C. Cependant, il reste encore de l'austénite résiduelle.

A 450°C, l'austénite résiduelle est complètement décomposée et ses produits de décomposition se distinguent encore bien de ceux de la martensite.

4 - Etude par diffraction des rayons X

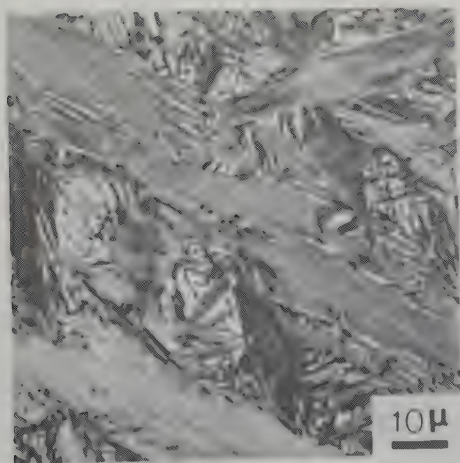
Nous avons étudié séparément par diffraction des rayons X d'une part la matrice austénito-martensitique sur échantillons massifs, non attaqués, d'autre part les carbures que nous avons extraits en dissolvant la matrice dans du nital à 40 % d'acide nitrique.



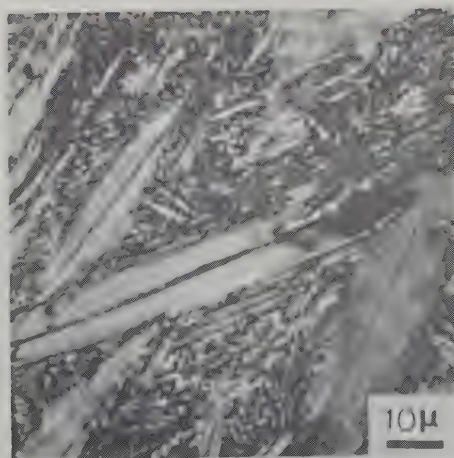
a



b



c



d

FIGURE 11

Micrographies optiques (Fe - 1,42 % C - 3,2 % Si)
Attaque au nital à 4 %

- a) trempé eau (sans revenu)
- b) après revenu à 250°C
- c) après revenu à 380°C
- d) après revenu à 450°C

a) - Etude de la matrice

La figure 12 montre les profils de diffraction obtenus sur un alliage à 1,58 % de carbone et 0,3 % de silicium trempé dans l'eau à 20°C puis dans l'azote liquide et ayant subi ensuite un revenu soit à 250°C soit à 320°C.

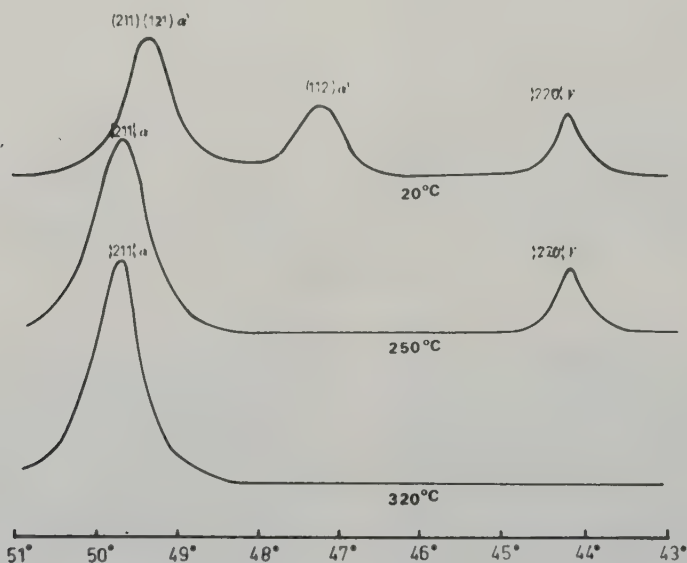


FIGURE 12

Diffraction des rayons X (Fe - 1,58 % C - 0,3 % Si)

Echantillon massif

Les températures de revenu sont indiquées sur les courbes.

Entre 20 et 250°C, la tétragonalité de la martensite disparaît : dans l'échantillon revenu à 250°C le doublet (211) (112) est remplacé par une raie large mais unique. Par contre, la raie (220) de l'austénite n'a pas bougé.

Entre 250 et 330°C la raie (220) de l'austénite a pratiquement disparu ce qui montre bien que la décomposition de l'austénite résiduelle se produit

en même temps que l'expansion relevée par dilatométrie différentielle.

b) - Etude des carbures extraits

Les raies de diffraction données par les carbures sont beaucoup trop faibles pour que l'on puisse suivre leur évolution dans l'échantillon massif. D'autre part, même après extraction, la finesse des carbures rend très difficile l'étude par diffraction des rayons X.

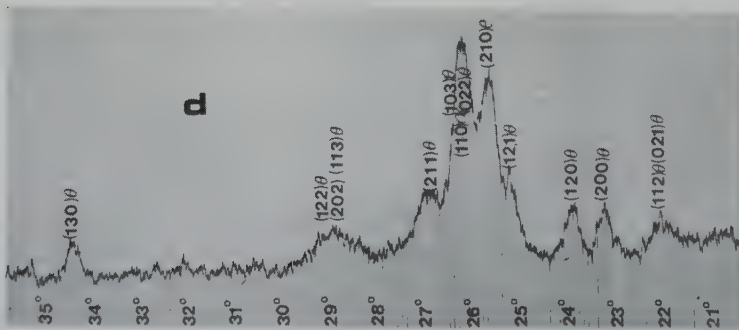
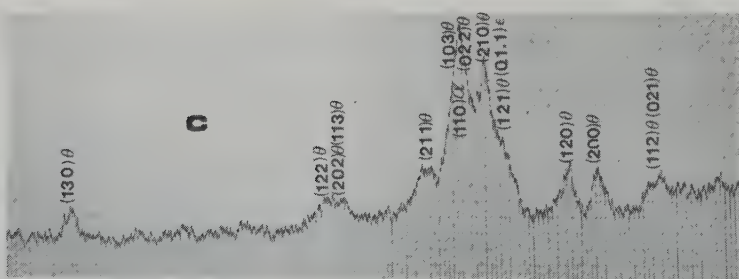
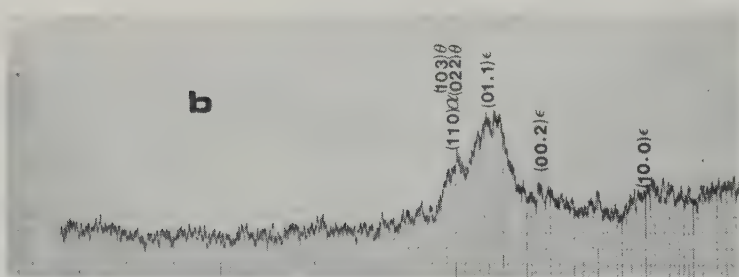
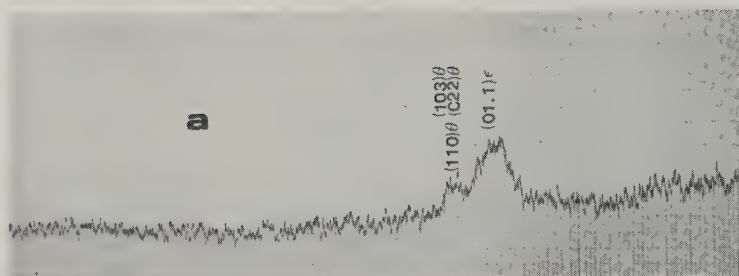
Nous donnons sur *la figure 13* les diffractogrammes obtenus après revenu à 250, 300, 350, 400, 450 et 580°C pour l'alliage à 1,75 % C et 0,54 % Si.

Pour les revenus à 250 et 300°C, il n'y a que deux raies sur le diffractogramme. Elles peuvent s'interpréter comme les raies $(011)_{\epsilon}$ et $(103)_{\theta}$ $(022)_{\theta}$ $(110)_{\alpha}$. Elles sont très larges. Nous montrerons par microscopie électronique que cet élargissement est dû à la petite taille des carbures. La diffraction des rayons X seule ne permet pas de conclure de façon sûre à l'existence ou à l'absence du carbure ϵ au cours des premiers stades du revenu.

A partir de 350°C, ce qui correspond à la deuxième contraction des dilatométries, apparaissent de nouvelles raies qui, au fur et à mesure que la température de revenu s'élève, s'affinent et deviennent plus intenses. On obtient un cliché de diffraction de la cémentite correct à 580°C seulement.

Le carbure formé entre 300 et 450°C à partir du carbure ϵ est très mal connu malgré les nombreuses études consacrées à ce problème.

Deux possibilités sont communément admises dans la littérature : selon l'une, il s'agit de carbure de Hägg (χ) (1), (2), (9), (10) selon l'autre de cémentite sous forme de fines plaquettes (11), (12), (13).



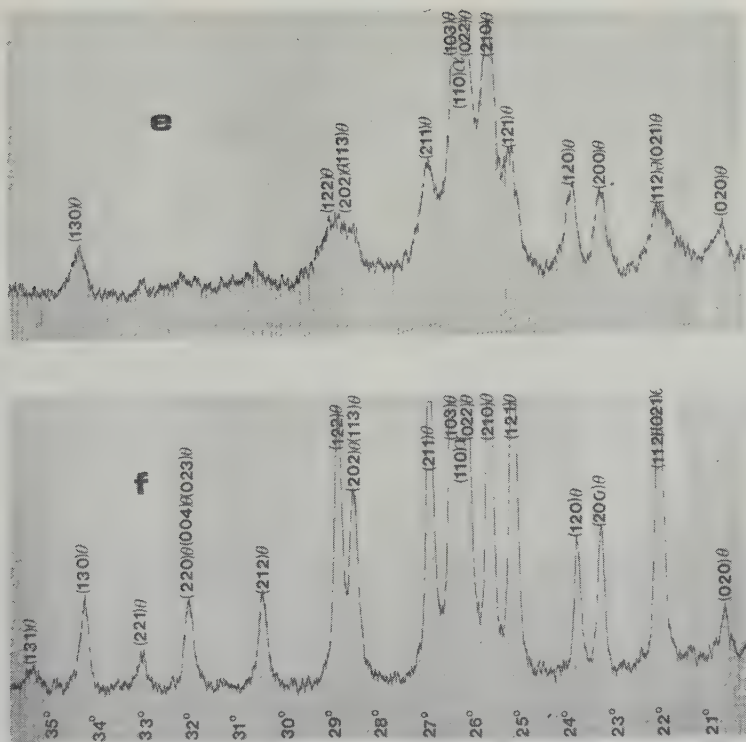


FIGURE 13

*Diffraction des rayons X sur les carbures extraits
(Alliage Fe - 1,75 % C - 0,54 % Si)*

- a) Après revenu à 250°C
- b) Après revenu à 300°C
- c) Après revenu à 350°C
- d) Après revenu à 400°C
- e) Après revenu à 450°C
- f) Après revenu à 580°C

Les diffractogrammes obtenus ne permettent pas de lever immédiatement cette indétermination car ils présentent des raies très larges. On sait d'autre part que la position des raies du carbure de Hägg et de celles de la cémentite sont très voisines. Cependant, entre 350 et 450°C les clichés peuvent s'interpréter comme des clichés de cémentite dont les intensités des raies (h k 0) seraient exaltées par rapport à celles des raies (0 0 1). De plus il se serait produit un déplacement d'environ 0,1° des raies (h k 0) vers les grands angles.

Nous pourrions expliquer ces résultats grâce à nos examens en microscopie électronique et surtout par diffraction des électrons (chapitre IV).

5 - Etude par microscopie électronique sur répliques d'extraction

La microscopie électronique sur répliques d'extraction permet d'étudier les carbures non résolus au microscope optique. La diffraction des électrons est intéressante car bien que les particules de carbures soient très petites, on obtient des clichés de diffraction exploitables grâce aux faibles valeurs des longueurs d'ondes. Cependant, lors de l'extraction des particules leurs orientations relatives sont partiellement détruites et les clichés obtenus sont des clichés d'anneaux ou de fibres.

La figure 14 permet de suivre l'évolution des clichés de microdiffraction des électrons et la figure 15 celle des micrographies électroniques correspondantes lorsqu'on élève la température de revenu. Ici l'exemple choisi est l'alliage à 1,42 % C et 3,2 % Si.

Jusqu'à 400°C, le carbure précipité lors de la décomposition de la martensite est du carbure ϵ qui, en réplique d'extraction, donne un cliché de fibre.



a



b



c



d

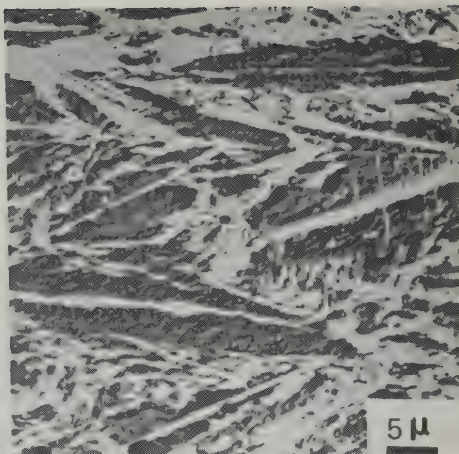
FIGURE 14

Microdiffraction des électrons sur n^o 10 : liquides d'extraction (Fe - 1,42 % C - 3,2 % Si)

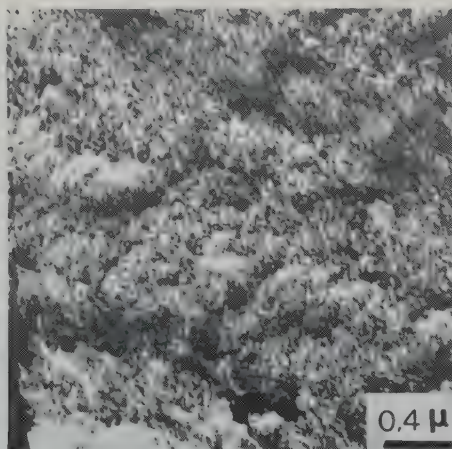
- a) après revenu à 400°C : carbure ϵ
- b) après revenu à 460°C : "cémentite"
- c) après revenu à 594°C : cémentite
- d) après revenu à 594°C : graphite



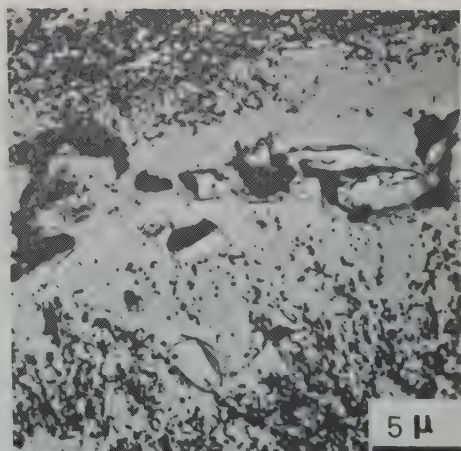
a



b



c



d

FIGURE 15

Micrographies électroniques sur répliques d'extraction
(Fe - 1,42 % C - 3,2 % Si)

- a) après revenu à 400°C : carbure ϵ
- b) après revenu à 460°C : ($G \times 1400$)
- c) après revenu à 470°C : ($G \times 111,000$)
- d) après revenu à 594°C : cémentite et graphite.

Entre 430 et 500°C, nous obtenons un cliché très différent que nous pouvons rattacher à celui de la cémentite quoique les anneaux, assez flous, présentent une légère texture d'orientation ce qui gêne considérablement la mesure des intensités relatives des différents anneaux. Malgré la faible précision obtenue dans la mesure du diamètre des anneaux, nous pouvons admettre que ce cliché de diffraction est bien celui de la cémentite. Cependant, sur des clichés analogues, d'autres auteurs ont conclu à la présence de carbure de Hägg (2). Mais le nombre important d'anneaux présents aussi bien sur les clichés de cémentite que sur ceux de carbure de Hägg et le fait que la plus grande différence entre les deux clichés repose surtout sur des différences d'intensités, nous empêchent personnellement de choisir entre ces deux types de carbures.

Nous sommes cependant parvenu (chapitre IV) à préciser la structure de ce carbure grâce aux clichés de monocristaux que nous avons obtenus sur lames ultra-minces.

Aux températures de revenu plus élevées, par exemple, pour des revenus poussés jusqu'à 600°C, nous obtenons des clichés d'anneaux ponctués beaucoup plus fins et dont les intensités relatives correspondent bien à la cémentite. D'autre part, nous voyons apparaître du graphite de décomposition de la cémentite.

II - CINETIQUE DES TRANSFORMATIONS PAR REVENU

Nous avons effectué ces études d'une part sur un alliage binaire à 2,4 % C, d'autre part sur un ternaire à 2 % C et 0,5 % Si (14). Ces alliages sont austénitisés sous vide pendant 20 minutes à 1130°C puis trempés dans l'eau salée à - 5°C. Dans ces conditions nous obtenons une structure martensitique en partant d'une austénite saturée en carbone. Nous avons déterminé la teneur de l'austénite en carbone par mesure précise des paramètres cristallins. Nous avons trouvé 1,8 % environ. Nous avons dû utiliser la trempe à l'eau salée pour

obtenir une vitesse de refroidissement suffisante pour éviter la formation de bainite).

La teneur de 0,5 % de silicium suffit pour qu'au cours du revenu la transformation de l'austénite résiduelle et la décomposition du carbure ϵ soient séparées. Les dilatométries de la figure 16 établissent ce fait. Dans les deux cas, la contraction due à la décomposition de la martensite est sensiblement la même. L'amplitude de l'expansion correspondant à la décomposition de l'austénite résiduelle et celle de la contraction liée à la transformation du carbure ϵ sont bien moins importantes dans le cas de l'alliage fer-carbone que dans celui de l'alliage fer-carbone-silicium. Ceci veut dire que dans celui de l'alliage fer-carbone, l'expansion due à la décomposition de l'austénite résiduelle et la contraction liée à la transformation du carbure ϵ se produisent de façon concurrentielle et s'annulent partiellement.

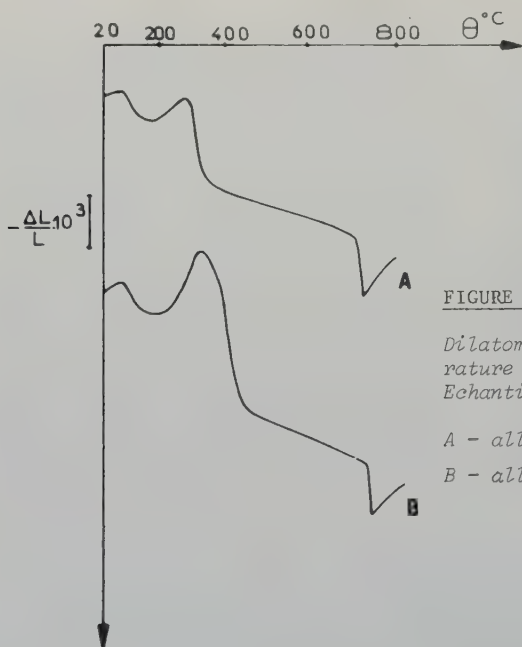


FIGURE 16

Dilatométries différentielles en température croissant à la vitesse de 300°C/h. Echantillons trempés à l'eau salée à - 5°C

A - alliage Fe - 2,4 % C

B - alliage Fe - 2,0 % C - 0,5 % Si

La dilatométrie isotherme est particulièrement bien adaptée pour suivre les cinétiques des transformations de revenu qui se produisent avec changement de volume. Nous pouvons considérer qu'il existe une relation linéaire entre l'expansion isotherme de l'échantillon et la proportion de phase transformée. Ceci ne peut évidemment être vérifié que lorsqu'une seule transformation se produit dans l'intervalle de température étudié. Nous pouvons donc valablement assimiler la cinétique de la variation de longueur de l'échantillon à la cinétique de la réaction. Nous négligeons ainsi l'influence de la taille des particules et celle de la variation éventuelle de la teneur en carbone des carbures précipités.

Pour clarifier l'exposé, nous étudierons d'abord l'alliage à 0,5 % Si dans lequel les différentes transformations sont bien séparées, puis nous comparerons les résultats obtenus à ceux que donne l'alliage fer-carbone.

1 - Alliage fer-carbone-silicium à 2 % de carbone et 0,5 % de silicium

a) - Décomposition de la martensite

La figure 17 représente la cinétique de la précipitation du carbure ϵ traduite par les courbes de variations de la contraction en fonction du temps. Ces courbes sont tracées pour les températures de revenu de 85, 102, 115, 137 et 170°C.

A 170°C, la précipitation du carbure ϵ est terminée après 3 heures, délai au bout duquel apparaît l'expansion due à la décomposition de l'austénite résiduelle.

Nous avons calculé l'énergie d'activation de cette transformation par la méthode exposée dans l'annexe 1 qui consiste à tracer la courbe de variations $\text{Log } t_x$ (t_x est le temps auquel le degré d'avancement x de la réaction est atteint) en fonction de $\frac{1}{T}$ (T est la température absolue). La pente des droites

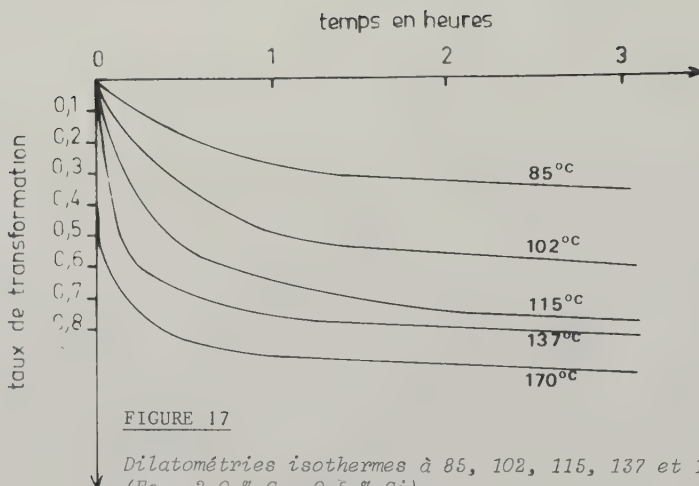


FIGURE 17

Dilatométries isothermes à 85, 102, 115, 137 et 170°C
(Fe - 2,0 % C - 0,5 % Si)

Décomposition de la martensite

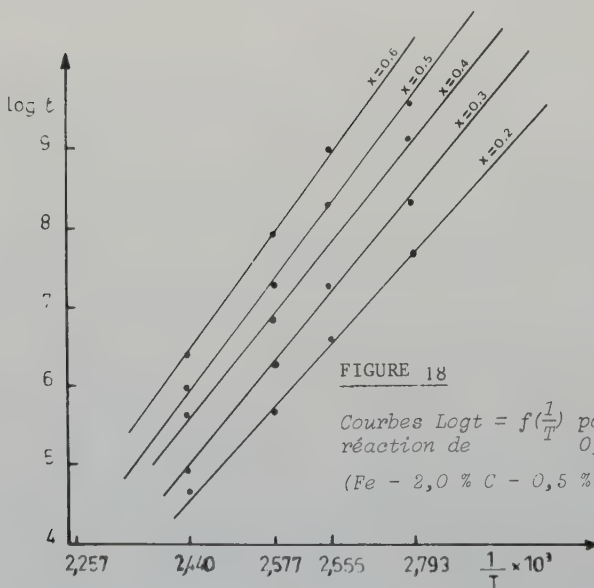


FIGURE 18

Courbes $\text{Log } t = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour des taux d'avancement de la
réaction de 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 et 0,6
(Fe - 2,0 % C - 0,5 % Si)

obtenues mesure à un facteur constant près l'énergie d'activation. On trace de telles courbes pour plusieurs taux d'avancement de la réaction.

La figure 18 donne les courbes $\text{Log } t_x = f(\frac{1}{T})$ pour les taux d'avancement de la réaction de 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 et 0,6 et pour des températures de réaction de 85, 102, 115, 137 et 170°C.

Pour les taux d'avancement de la réaction de 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 et 0,6, nous trouvons respectivement les valeurs de l'énergie d'activation suivantes : 17.900, 19.500, 19.800, 21.000 et 21.700 cal/mole.°K.

b) - Décomposition de l'austénite résiduelle

Cette décomposition se traduit, en dilatométrie, par une expansion.

La figure 19 donne sa cinétique à 208, 236 et 260°C. A 236°C, la décomposition de l'austénite résiduelle est terminée au bout de 10 heures. A 260°C la contraction due à la transformation du carbure ϵ se superpose à l'expansion de la décomposition de l'austénite résiduelle.

Les énergies d'activation que nous avons déterminées comme précédemment, pour les taux d'avancement de la réaction de 0,1 - 0,2 et 0,4 sont respectivement de 31.600, 31.600 et 31.200 cal/mole°K. L'énergie d'activation de cette transformation reste constante pendant toute sa durée.

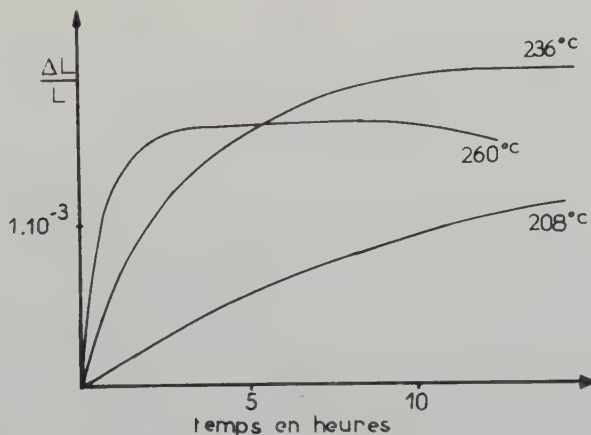


FIGURE 19

Dilatométries isothermes à 208, 236 et 260°C

(Fe - 2,0 % C - 0,5 % Si)

Décomposition de l'austénite résiduelle

c) - Transformation du carbure ϵ

La figure 20 donne les courbes représentant la cinétique de la transformation du carbure ϵ pour les températures de 310, 336 et 365°C.

A 365°C, la transformation est pratiquement terminée au bout de 15 heures.

Les énergies d'activation calculées pour des taux d'avancement de 0,1 - 0,2 - 0,4 et 0,8 sont respectivement de 36.200, 35.600, 34.400 et 32.200 cal/mole°K.

L'énergie d'activation de cette transformation diminue légèrement au fur et à mesure qu'elle avance.

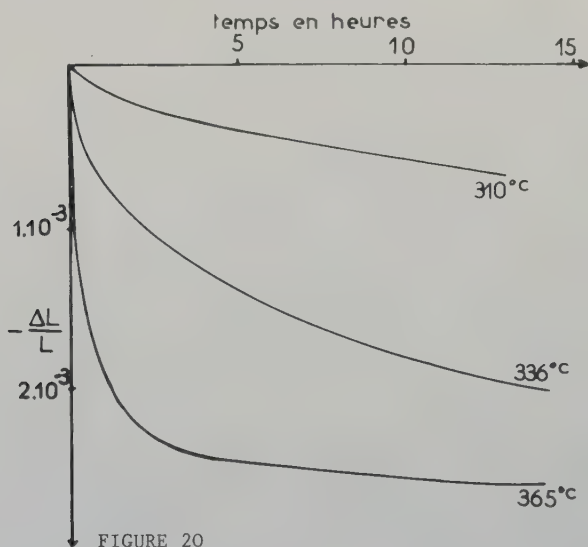


FIGURE 20

Dilatométries isothermes à 310, 336 et 365°C

(Fe - 2,0 % C - 0,5 % Si)

Décomposition du carbure ϵ

2 - Alliage fer-carbone à 2,4 % de carbone

Pour cet alliage, il n'est pas possible de séparer la décomposition de l'austénite résiduelle de la transformation du carbure ϵ .

Nous avons tracé sur la figure 21 les isothermes de variations de l'allongement en fonction du temps aux températures de 208, 220, 236 et 259°C.

Dès 236°C la contraction due à la décomposition du carbure ϵ se superpose à l'expansion de décomposition de l'austénite résiduelle. Ceci est dû au fait qu'en l'absence de silicium la décomposition du carbure ϵ se fait à une température plus basse.

Nous ne pouvons évidemment pas déterminer les énergies d'activation des transformations dans l'alliage sans silicium.

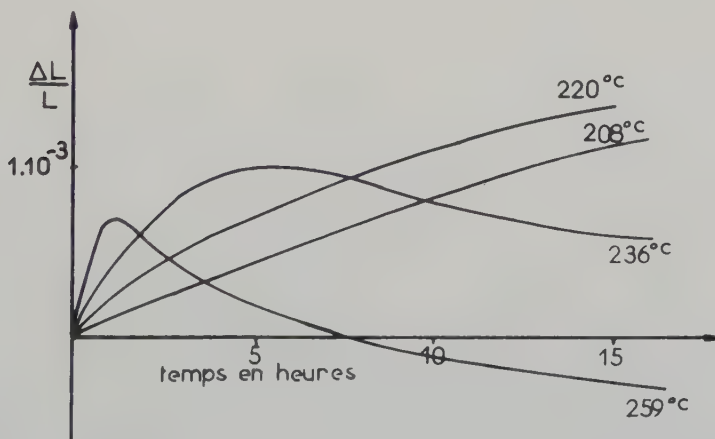


FIGURE 21

Dilatométries isothermes à 208, 220, 236 et 259°C
(Fe - 2,4 % C)

Décomposition de l'austénite résiduelle et transformation du carbure ϵ .

3- Discussion et comparaison des résultats avec ceux que donne la littérature

Les données sur les énergies d'activation de décomposition de la martensite au cours de la première étape du revenu sont nombreuses. Par contre, celles qui concernent la décomposition de l'austénite résiduelle et la transformation du carbure ϵ sont beaucoup plus rares.

De toutes manières les très fortes teneurs en carbone (1,8 % dans notre cas) n'avaient pratiquement pas été étudiées.

a) - Décomposition de la martensite

La figure 22 résume les différentes données de la littérature (15).

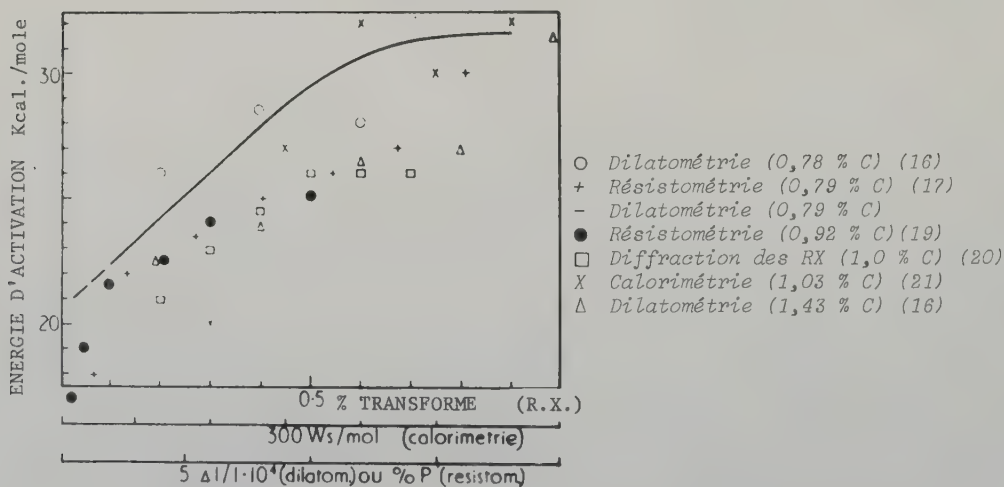


FIGURE 22

Comparaison des énergies d'activation de la décomposition de la martensite données par différents auteurs et par différentes techniques.

On remarque que les alliages étudiés contiennent entre 0,8 et 1,4 % de carbone et que les énergies d'activation sont calculées d'après des mesures faisant appel à la diffraction des rayons X, la calorimétrie, la dilatométrie et la résistométrie. Les valeurs obtenues varient entre 18.000 et 32.000 cal/mole°K et croissent avec l'avancement de la réaction.

Cependant, King et Glover (19) donnent une valeur unique de l'énergie d'activation constante pendant toute la transformation. Cette valeur dépendant de la teneur en carbone est donnée par la formule :

$$Q = 8500 \text{ C \%} + 18.500 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$$

Les valeurs calculées à partir de mesures de résistométrie figurent dans le tableau ci-dessous :

% en carbone	Q en cal/mole°K
1,5	30.740
1,27	28.800
0,69	23.660
0,47	22.240
0,19	19.450

Par contre, Roberts (16) trouve par dilatométrie une valeur de l'énergie d'activation qui diminue avec la teneur en carbone mais augmente avec le taux d'avancement de la réaction. Nous comparons ses résultats aux nôtres dans le tableau suivant :

Taux d'avancement x	Roberts (16)		Nos résultats
	0,79 % C	1,43 % C	1,8 % C
0,2	Q = 26.000	Q = 22.400	Q = 17.900
0,4	Q = 28.000	Q = 23.000	Q = 19.800
0,6	Q = 27.500	Q = 26.000	Q = 21.700

(Les énergies d'activation sont données en cal/mole°K)

Nos propres résultats sont donc compatibles avec ceux de Roberts et confirment que l'énergie d'activation décroît lorsque la teneur en carbone croît.

b) - Décomposition de l'austénite résiduelle

Les valeurs des énergies d'activation de la décomposition de l'austénite résiduelle données dans la littérature sont assez disparates.

Le tableau ci-dessous donne celles qui ont été trouvées par différents auteurs.

	% en carbone	% en silicium	Q en cal/mole°K
<i>Baluffi (22)</i>	1,07	0,23	38.000
<i>Roberts (16)</i>	1,43		26.800
	0,68		35.800
<i>Arven (23)</i>	0,79	0,14	40.000
<i>Krisement (21)</i>	1,03		39.000
<i>Gavin (24)</i>	1	0,5	28.000

La valeur la plus récente, déterminée comme les nôtres par dilatométrie est celle de Gavin (24). Notre valeur de 32.000 cal/mole°K est assez proche de cette valeur.

D'autre part, il est très intéressant de comparer cette valeur à celles qui caractérisent la transformation bainitique, soit 13.200 cal/mole°K (25) et 11.500 cal/mole°K (26) pour des alliages à 1 % de carbone et se transformant à 350°C. Il est à noter que ces valeurs sont très inférieures à celles que nous avons nous-même trouvées lors de la décomposition de l'austénite résiduelle. On ne peut donc assimiler simplement la transformation de l'austénite résiduelle par revenu à la transformation bainitique. De petites plages d'austénite entourées de martensite

ne réagissent pas de la même façon qu'une austénite seule. Il existe dans ce cas un important effet d'interface austénite-martensite et des états de contraintes très différents.

Owen (23) a tenté d'expliquer cette différence en faisant intervenir une diffusion du carbone de la martensite vers l'austénite. Mais nous ne sommes jamais parvenu à mettre en évidence cette diffusion même par microscopie électronique (chapitre IV).

La valeur de 32.000 cal/mole°K que nous avons trouvée est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans l'austénite qui varie de 28.000 à 34.000 cal/mole°K en fonction de la teneur en carbone (27).

c) - Transformation du carbure ϵ

L'énergie d'activation de la troisième étape du revenu est considérée comme fortement influencée par la teneur en silicium. Dans la littérature nous avons trouvé deux valeurs : l'une de 22.000 cal/mole°K pour un alliage sans silicium, l'autre de 54.000 cal/mole°K pour un alliage contenant du silicium (24). Notre valeur intermédiaire de 36.000 cal/mole°K peut s'expliquer par la teneur en silicium relativement faible (0,5 %) de notre alliage.

Cette influence du silicium est explicable si l'on considère que le carbure ϵ accepte du silicium et que la cémentite n'en accepte pas. Lors de la transformation du carbure ϵ en cémentite, il faut que le silicium diffuse du carbure ϵ vers la ferrite.

CHAPITRE III

PREMIERE ETAPE DU REVENU. DECOMPOSITION DE LA MARTENSITE ET

PRECIPITATION DU CARBURE ϵ

La première étape du revenu est caractérisée par la perte de tétragonalité de la martensite et par la précipitation du carbure ϵ . Cette réaction a lieu entre 80 et 200°C et se traduit globalement par une légère augmentation de la dureté, une contraction dilatométrique, la disparition du dédoublement des raies de diffraction des rayons X de la martensite et l'apparition de raies très faibles dues au carbure précipité.

Au cours de cette étude, faite principalement par microscopie électronique, nous aborderons d'abord le problème de la structure du constituant de départ, c'est-à-dire de la martensite brute de trempe, puis nous suivrons sa décomposition.

I - MARTENSITE BRUTE DE TREMPÉ

Il est très important de connaître la structure de la martensite et surtout ses défauts dans la mesure où ils peuvent influencer sur la précipitation des carbures.

La connaissance de la structure fine de la martensite a fait de gros progrès depuis l'utilisation du microscope électronique. Nous citerons, en particulier, pour les alliages à forte teneur en carbone, les études de M. Oka et C.M. Wayman (28) et V.I. Isotov et L.M. Utevski (29).

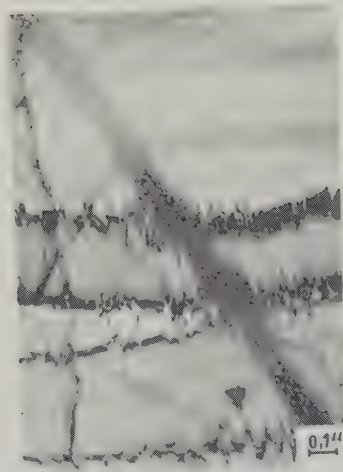
1 - Martensite sans aucun revenu

L'étude au microscope électronique de la martensite est très délicate car il est très difficile d'éviter un début de revenu au cours des différentes manipulations. Ainsi, le polissage électrolytique peut provoquer une élévation de température de la lame mince (30) malgré le refroidissement de l'électrolyte. D'autre part, au cours de l'observation, l'effet thermique du faisceau d'électron peut être très important et il est nécessaire de travailler avec un faisceau d'électron faible et très large.

En prenant cette précaution nous sommes parvenu à conserver la martensite telle quelle : les clichés de microdiffraction présentent toujours la tétragonalité initiale.

a) - Etude de la microstructure

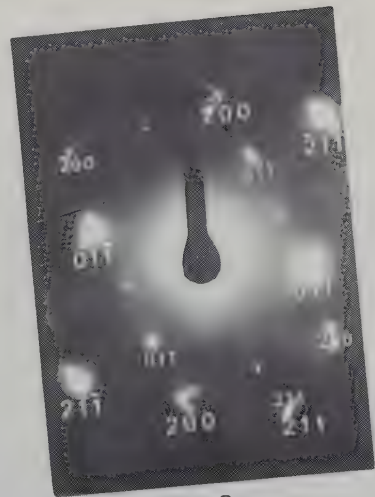
Le montage de la figure 23 présente la microstructure d'une lentille de martensite. Au centre de cette lentille, on observe la zone de "midrib", très perturbée. Elle présente une densité très élevée de micromacles $\{211\} \langle 111 \rangle$ comme le montre le cliché de microdiffraction de droite. L'allongement des taches de macles montre qu'il s'agit en réalité de micromacles extrêmement fines. Le reste de la lentille de martensite est très peu maculé (microdiffraction de gauche) mais présente une densité relativement peu élevée de dislocations.



a



b



c

FIGURE 23

Micrographie et microdiffraction des électrons sur la martensite brute de trempe (Fe - 1,75 % C - 0,54 % Si)

A - Micrographie électronique. Au centre la zone de "midrib"

B - Microdiffraction sur l'intérieur de la lentille de martensite

C - Microdiffraction sur la zone de "midrib"

La micrographie 24 montre ces dislocations à très fort grossissement. Il faut remarquer que la présence de dislocations peut constituer un critère de l'état non revenu car, comme nous le verrons plus loin, le moindre échauffement de la lame mince fait disparaître le contraste des dislocations.

Nous n'avons pas mis en évidence de macles $\{110\}_{\alpha'}$.

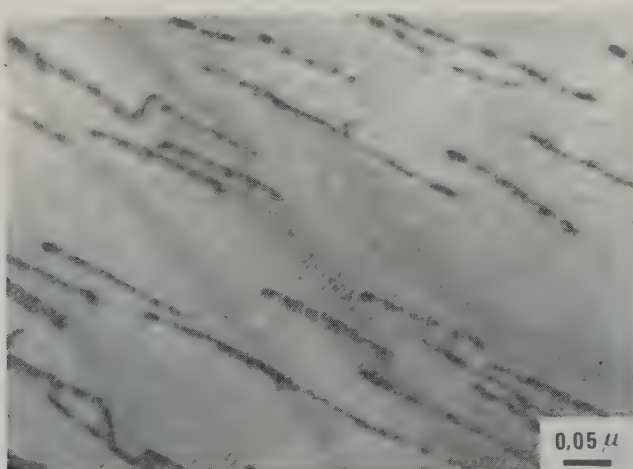


FIGURE 24

Micrographie électronique montrant à fort grossissement les dislocations dans la martensite.

b) - Forme des taches de diffraction

Comme on le remarque sur les clichés de la figure 23, les taches de diffraction de la martensite présentent une forme bien particulière. Autour de l'intensité principale, il existe des trainées de diffusion dans plusieurs directions. C'est ce que montre particulièrement bien la microdiffraction de

la figure 25.

Oka et Wayman (28) attribuent ces lignes de diffusion à la finesse des macles $\{112\}$ qui provoque un allongement des taches de diffraction dans les directions perpendiculaires aux différents plans $(112)_{\alpha}$. Nous ne pouvons pas souscrire à cette interprétation car, dans la lentille de martensite elle-même, les micromacles $\{112\}$ sont peu nombreuses. D'autre part, les trainées de diffusion ne sont pas orientées dans les directions perpendiculaires aux plans $\{112\}$.

Par contre, la forme des noeuds du réseau réciproque de la martensite est bien expliquée par les calculs des auteurs (31), (32). Ce calcul est basé sur l'hypothèse d'un ordre à courte distance des atomes de carbone dont les interactions seraient dues uniquement à des distorsions élastiques du réseau.

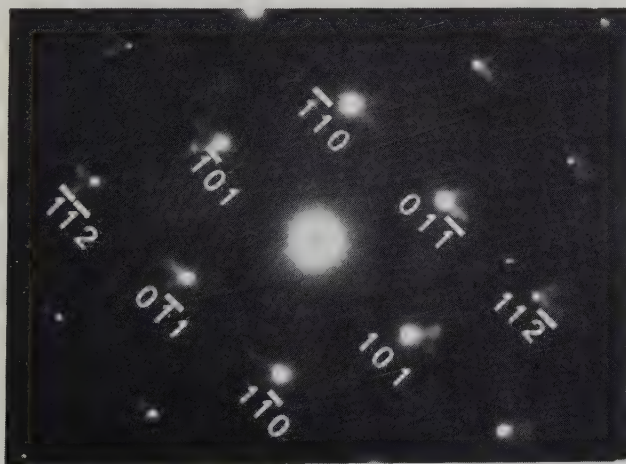


FIGURE 25

Microdiffraction des électrons montrant la forme des taches de diffraction de la martensite

Axe de zone $[\bar{1}11]_{\alpha'}$

La forme prévue par le calcul et la forme expérimentale sont en bon accord uniquement lorsque le carbone se trouve dans des interstices octaédriques. Puisque pour une coupe donnée, la forme de toutes les taches de diffraction est la même, le réseau subit parallèlement à $[001]_{\alpha}$, une distorsion dont la distribution entre les lacunes octaédriques est parfaitement aléatoire.

Cette forme calculée des noeuds du réseau réciproque de la martensite est donnée par la figure 26. Les clichés de diffraction obtenus sur notre alliage s'expliquent bien dans le cadre de cette interprétation.



FIGURE 26

Forme calculée des noeuds du réseau réciproque de la martensite d'après Khatchaturyan (32).

2 - Martensite légèrement revenue dans le microscope électronique

Lorsque les précautions prises au cours de l'observation ne sont pas suffisantes, il se produit dans le microscope électronique un début de revenu de la martensite. Ce léger revenu se manifeste par la disparition du contraste des dislocations et sur les clichés de microdiffraction des électrons par la disparition de la tétragonalité. Le premier de ces effets rend d'ailleurs très difficile l'étude des premiers stades de la décomposition de la martensite au microscope électronique, car lorsque le contraste des dislocations a disparu, il ne reste plus aucun repère permettant de dire si la structure a légèrement évolué ou non sous l'action du faisceau d'électrons.

Les micrographies 27 et 28 montrent le résultat de cette évolution sous l'effet thermique du faisceau d'électrons. Le contraste des dislocations a disparu et laisse la place à une structure confuse qu'il est difficile d'analyser, mais qui représente les premiers stades de la précipitation du carbure ϵ : la martensite n'est plus tétragonale. Cependant, à ce stade de la précipitation, nous n'avons pas pu mettre en évidence les taches de diffraction caractéristiques de ce carbure.

Pour ce stade de la précipitation du carbure ϵ , l'étude faite par J.M.R. Génin (6) par spectrométrie Mössbauer a permis de montrer qu'à basse température il y a formation "d'amas" de carbone qui se transforment en embryons de carbure ϵ rassemblant seulement quelques atomes de carbone. C'est ce phénomène qui doit être responsable de la structure confuse obtenue au microscope électronique. Les faibles dimensions des amas de carbone ou des embryons de carbure ϵ ne permettent pas d'obtenir des clichés de microdiffraction des électrons et par conséquent d'effectuer une étude en fond noir. Pour ce stade de la précipitation, la spectrométrie Mössbauer qui permet d'obtenir des informations de nature statistiques sur l'environnement des atomes de fer par les atomes de carbone est mieux adaptée que la microscopie électronique.

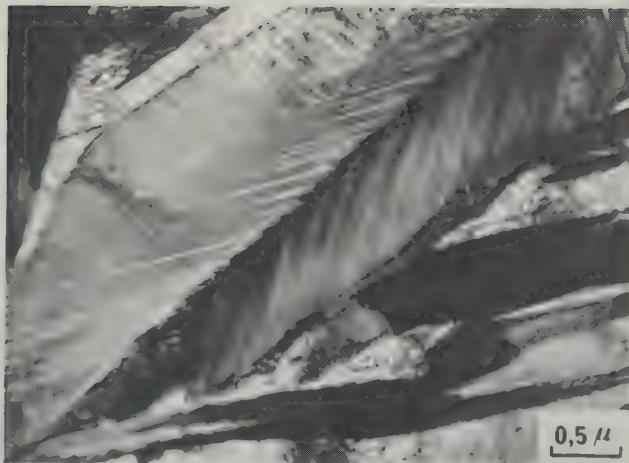


FIGURE 27

Lentille de martensité légèrement revenue sous le faisceau d'électrons du microscope électronique. Lentille de martensite partiellement maclée.



FIGURE 28

Lentille de martensite légèrement revenue sous le faisceau d'électrons du microscope électronique. Début de précipitation du carbure ϵ .

A ce stade de l'évolution nous observons encore les micromacles de la zone de "midrib" des lentilles de martensite (*figure 29*). Les taches de diffraction ne présentent plus les trainées de diffusion comme dans la martensite brute de trempe (*figures 23 et 25*). Ceci se comprend car, au cours de la formation des amas et du début de la précipitation du carbure ϵ , il n'y a plus de distorsion appréciable du réseau par les atomes de carbone situés dans les interstices octaédriques.

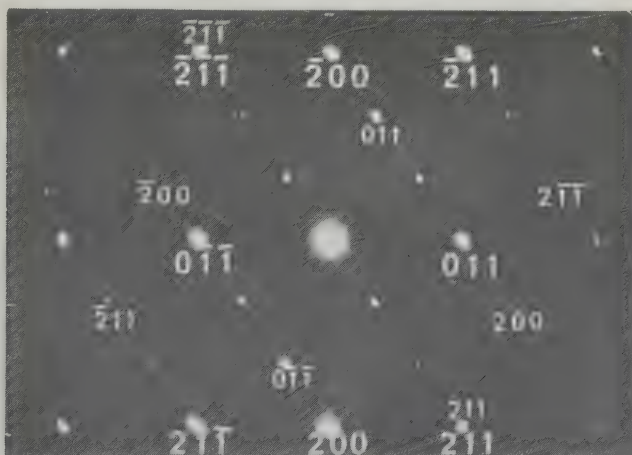


FIGURE 29

Microdiffraction des électrons sur la zone de "midrib" d'une lentille de martensite légèrement revenue.

Maillage $\{211\}$ $\langle 111 \rangle$. La forme particulière des taches de diffraction de la martensite a disparu.

II - PRÉCIPITATION DU CARBURE ϵ

Au cours de l'étude par diffraction des électrons sur répliques d'extraction, nous avons pu montrer que le carbure précipité au cours de la première étape du revenu est du carbure $\underline{\epsilon}$ (chapitre II). Malheureusement, cette méthode

d'étude ne nous a donné aucun renseignement sur l'orientation relative entre la phase mère et la phase précipitée. Par contre, sur lames minces, la présence simultanée de la ferrite et du carbure ϵ nous a permis de déterminer cette orientation relative. A partir de ces résultats nous proposons un passage cristallographique martensite $\alpha' \rightarrow$ ferrite α + carbure ϵ . De plus, la spectrométrie Mössbauer nous a permis de déterminer les caractéristiques magnétiques de ce carbure.

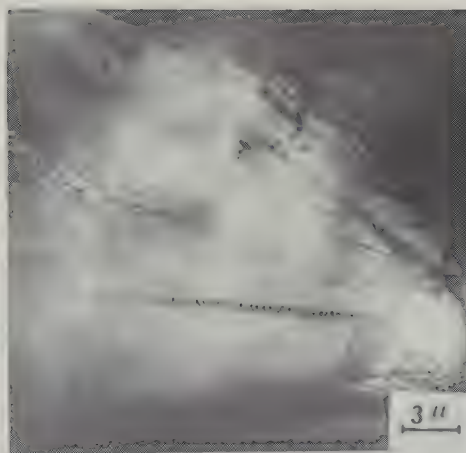
1 - Morphologie du carbure ϵ

Le carbure ϵ précipité au cours du revenu se présente en général sous la forme de fins rubans d'épaisseur inférieure à 100 Å. La longueur de ces rubans est variable mais dépasse rarement 5000 Å. Toutes ces particules ont pratiquement la même taille. Une étude effectuée après revenu à 300°C sur une vingtaine de micrographies permet d'attribuer à ces fins rubans une taille moyenne approchée de $40 \times 300 \times 3000$ Å.

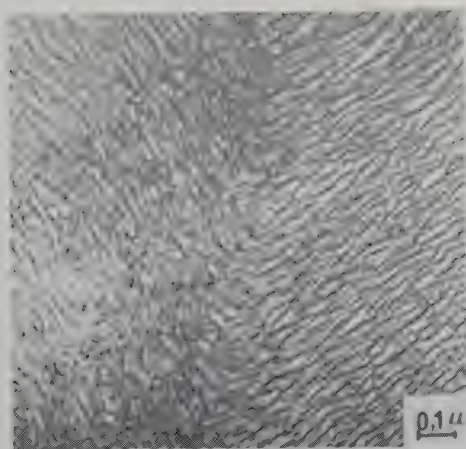
L'aspect en microscopie électronique dépend beaucoup de l'orientation de ces rubans par rapport au plan de la lame. C'est le double fait de travailler sur un assez grand nombre d'échantillons et d'utiliser un porte-objet inclinable qui nous a permis de déterminer avec précision leur taille moyenne.

D'autre part, le bord des rubans est souvent mal défini : la limite entre la ferrite et le carbure est souvent assez floue. Cet effet doit être dû aux contraintes d'interface créées par la croissance semi-cohérente du carbure ϵ .

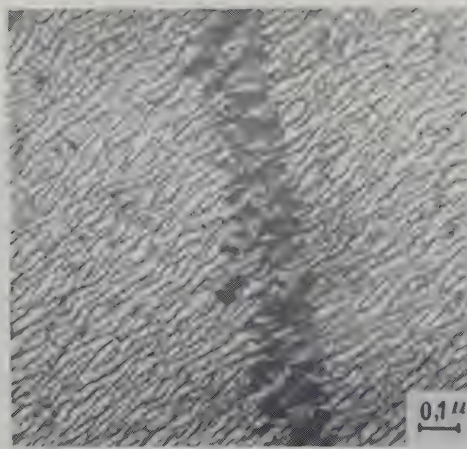
Les micrographies de la figure 30 montrent la morphologie du carbure ϵ précipité à 310°C, c'est-à-dire à une température où ce carbure est relativement bien cristallisé. Il en ressort que la précipitation se fait en relation avec la lentille de martensite. La zone de "midrib" de la lentille de martensite



a



b



c

FIGURE 30

Micrographies électroniques montrant la morphologie du carbure ϵ .

(Fe - 1,75 % C - 0,54 % Si après revenu à 310°C)

A - Faible grossissement montrant la précipitation du carbure ϵ dans deux lentilles de martensite adjacentes

B - Détail de la précipitation à la jonction des deux lentilles

C - Détail de la précipitation sur la zone de "midrib".

est individualisée par la précipitation. De part et d'autre de cette zone, la direction de la précipitation est la même. Par contre, dans deux lentilles de martensite adjacentes, la direction de précipitation est différente. Ceci se comprend car les deux lentilles de martensite ont une orientation différente.

A propos de la morphologie du carbure $\underline{\epsilon}$ nous signalons que :

- Le grossissement des particules de carbures est très difficile et, pour les conditions de revenu que nous avons étudiées, nous n'avons pu obtenir aucune particule d'épaisseur supérieure à 100 Å. Dans le domaine d'existence du carbure $\underline{\epsilon}$, c'est-à-dire entre 200 et 300°C pour l'alliage à 0,54 % de silicium et 1,75 % de carbone, il n'y a pratiquement pas de croissance des particules.
- Pour une même température de revenu, la taille des particules de carbure $\underline{\epsilon}$ est d'autant plus faible que la teneur en silicium est plus élevée.

La précipitation dans la zone centrale ou "midrib" des lentilles de martensite est conditionnée par les défauts qu'elle contient. Cette zone est une région plane perturbée qui est souvent considérée comme le plan où débute la formation de la lentille de martensite (33). Certains auteurs la considèrent cependant comme la zone de jonction entre deux plaquettes de martensite (34). Il semble que la première idée soit la plus vraisemblable.

Le "midrib" est une zone plane et son épaisseur apparente est liée à l'orientation de la lentille par rapport au plan de coupe. C'est pourquoi dans certaines lentilles de martensite la perturbation due au "midrib" se réduit à un simple trait parce que le plan de coupe lui est sensiblement perpendiculaire. Dans d'autres, elle occupe une grande partie de la lentille parce que le plan de coupe lui est sensiblement parallèle. Les carbures précipitent le long des micromacles, ce qui explique la différence entre la précipitation dans cette zone et dans le reste de la lentille.

Par contre, le bord des lentilles de martensite ne joue pas un rôle important dans la précipitation. En général, il n'y a ni renforcement ni direction différente de la précipitation sur les bords de la martensite. Nous ne pensons pas qu'au cours du revenu il y ait une diffusion du carbone de la martensite vers l'austénite résiduelle lors de la précipitation du carbure ϵ . Dans la martensite, il n'y a ni zone appauvrie ni zone enrichie en carbone ce qui se traduirait par des variations de l'intensité de la précipitation. Ceci provient du fait que la précipitation du carbure ϵ se produit vers 100°C et que la diffusion du carbone à cette température se fait à très courte distance. A température plus élevée, il faudrait une redissolution des carbures pour rendre possible le passage du carbone vers l'austénite résiduelle. De plus on n'observe pas, au cours du revenu, d'enrichissement en carbone de l'austénite résiduelle, tant que celle-ci ne se transforme pas (chapitre V).

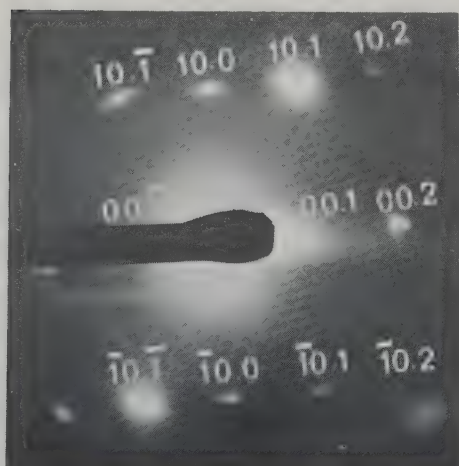
D'après ces résultats on peut considérer qu'au cours du revenu la martensite et l'austénite résiduelle évoluent séparément, sans échange de carbone entre elles. L'interaction entre ces deux phases au cours du revenu se réduit à des actions de contraintes. En effet, la précipitation du carbure ϵ dans la martensite se fait avec une forte diminution de volume et produit une variation importante des contraintes dans l'austénite résiduelle.

2 - Relations d'orientations

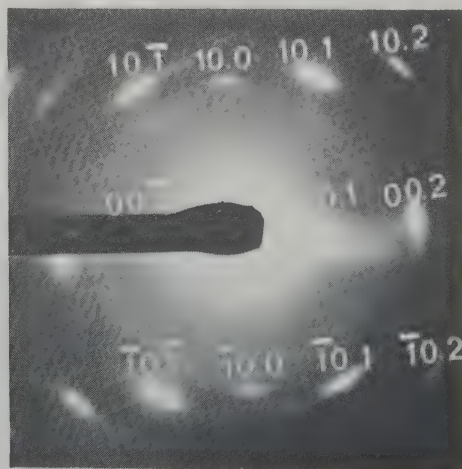
Etant données la finesse et la densité des particules de carbure ϵ précipitées il est pratiquement impossible d'en faire diffracter une seule. En réduisant au maximum le diaphragme de sélection de la plage diffractante ($0,25 \mu^2$), nous sommes parvenu à faire diffracter un petit nombre de particules qui ont la même orientation et à obtenir un cliché de taches de diffraction très sensiblement équivalent à un cliché de monocristal.

Le cliché de diffraction typique que nous obtenons sur une réplique d'extraction est un cliché de fibre (chapitre II). De même, la plupart des autres

auteurs (2) (35) qui ont étudié le carbure ϵ par diffraction des électrons sur répliques d'extraction, ont obtenu des clichés de fibre. En réalité, une famille de précipités est relativement bien orientée à l'intérieur d'une lentille de martensite. Lors de l'extraction, les rubans de carbures ne restent pas dans leur position d'origine mais se désorientent légèrement les uns par rapport aux autres. Nous avons également observé ce fait sur lames minces : à l'intérieur de la lame, les particules sont parfaitement orientées, et le cliché de diffraction est un cliché de points ; par contre, au bord les carbures sont partiellement déchaussés du fait de la dissolution préférentielle de la matrice et l'on obtient un cliché formé de portions d'anneaux. Cet effet est montré par les microdiffractions de la figure 31 qui sont prises toutes les deux sur la même lentille de martensite avec un diaphragme de sélection de $10 \mu^2$. L'une au loin du bord de la lame (31 a) où la ferrite est encore présente, et l'autre sur le bord de la lame (31 b) où la ferrite est dissoute préférentiellement et laisse



a



b

FIGURE 31

Microdiffraction des électrons sur le carbure ϵ
(plage diffractante de $10 \mu^2$)

a) centre de la lame

b) bord de la lame (carbures déchaussés)

les carbures déchaussés. La désorientation est beaucoup plus importante dans ce dernier cas et les taches de diffraction sont remplacées par des portions d'anneaux.

D'autre part, en travaillant avec un diaphragme suffisamment petit, nous obtenons pratiquement toujours un cliché de points. C'est ce type de cliché qui, accompagné de la diffraction de la ferrite, permet d'établir les relations d'orientation carbure ϵ - ferrite. Cependant, cette étude est délicate car l'intensité des taches de diffraction du carbure est faible par rapport à celle des taches de diffraction de la ferrite. D'autre part, ces taches sont souvent assez diffuses. Ceci explique le nombre très restreint de clichés de diffraction de monocristaux de carbure ϵ donné dans la littérature (36).

Nous avons déterminé deux types de relations d'orientation.

a) - Relation d'orientation 1

Les clichés de microdiffraction des électrons des figures 32 et 33 montrent en exemple, des clichés qui obéissent à cette relation. Pour les clichés 32 A et 32 B, l'axe de zone de la ferrite est $[11\bar{1}]_{\alpha}$ et pour le carbure $[01.0]_{\epsilon}$. Sur le cliché 32 A il n'y a qu'une seule famille de précipités, alors qu'il y en a deux sur le cliché 32 B. Ce dernier cas est assez rare. Les deux familles de précipités se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 60° autour de l'axe $[01.0]_{\epsilon}$ et obéissent toutes les deux au même type de relations d'orientation. Sur ces deux clichés nous relevons les parallélismes suivants : $[11\bar{1}]_{\alpha} // [01.0]_{\epsilon}$, $(011)_{\alpha} // (00.1)_{\epsilon}$ et $(101)_{\alpha} // (10.1)_{\epsilon}$.

Sur le cliché de la figure 33 nous relevons la présence de taches de double diffraction qui s'ajoutent aux taches normales de diffraction de la ferrite (axe de zone $[\bar{1}13]$) et du carbure ϵ (axe de zone $[10.1]$). Ces taches sont obtenues lorsqu'un faisceau diffracté par la ferrite sert de nouveau faisceau incident pour



a



b

FIGURE 32

Microdiffraction des électrons

Indices en gros caractères: ferrite

Indices en petits caractères : carbure ϵ

A : une seule famille de précipités

B : deux familles de précipités

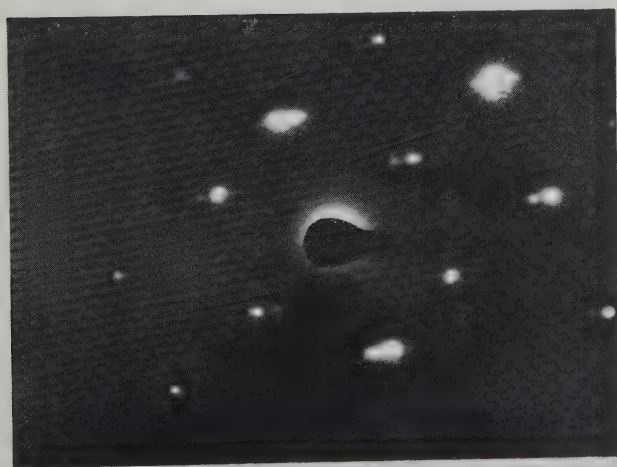
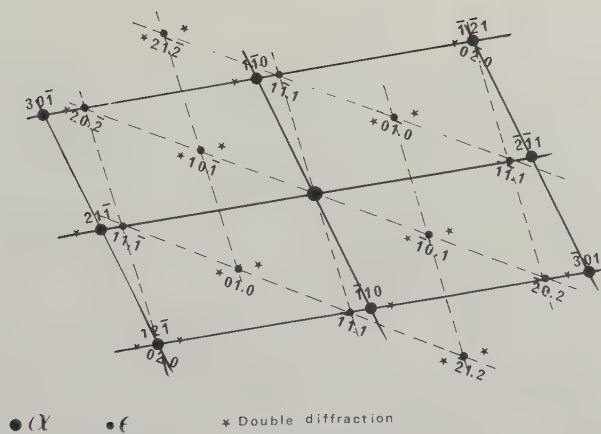


FIGURE 33

Microdiffraction des électrons.

Taches de diffraction de la ferrite, du carbure ϵ et taches de double diffraction.

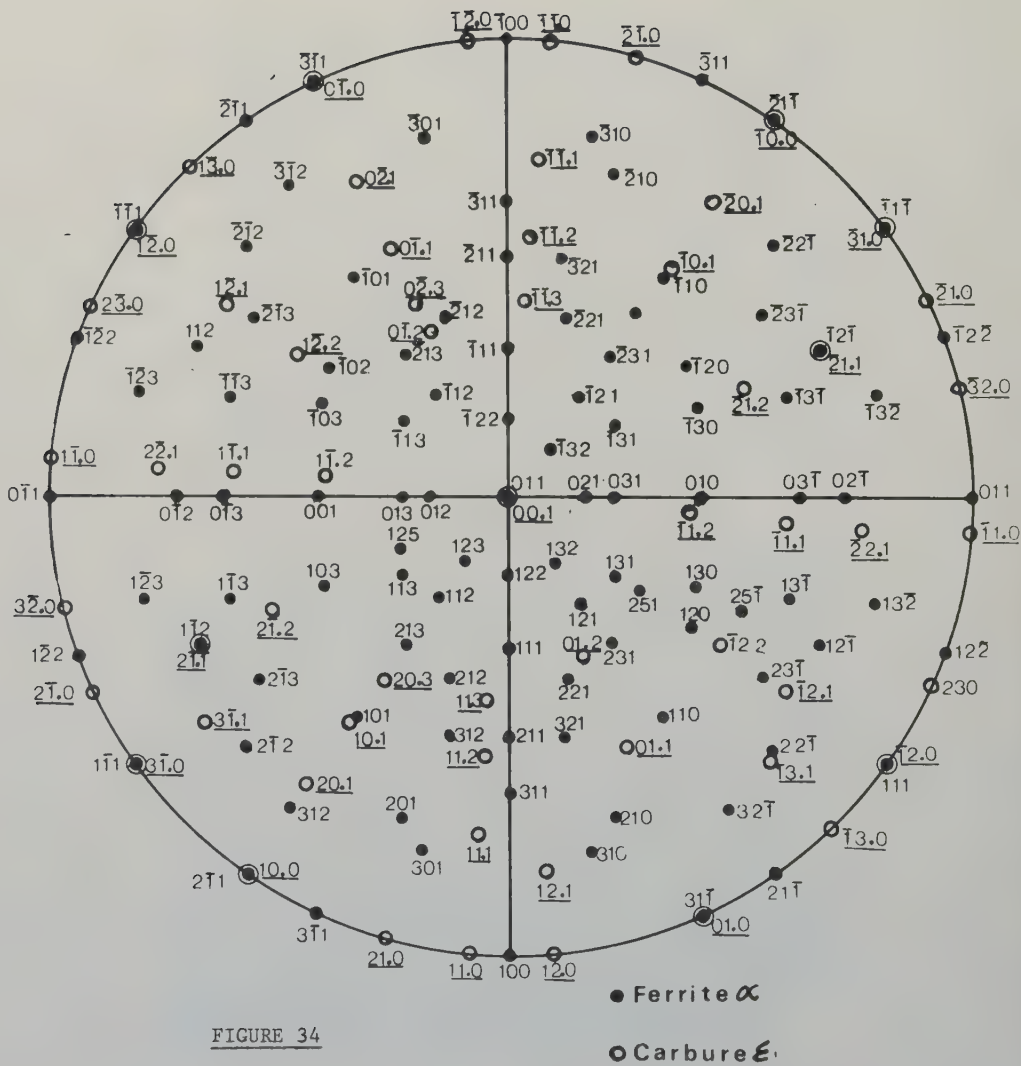


FIGURE 34

Stereogramme montrant la relation d'orientation n° 1 entre la ferrite α et le carbure ϵ .

la diffraction de particules de carbure $\underline{\epsilon}$. En tenant compte de cet effet, nous pouvons interpréter toutes les taches du cliché.

La relation d'orientation ainsi déterminée peut s'écrire $(011)_{\alpha} // (00.1)_{\epsilon}$, $(101)_{\alpha} // (10.1)_{\epsilon}$ avec $[11\bar{1}]_{\alpha} // [01.0]_{\epsilon}$. Le stéréogramme de la figure 34 donne les détails de cette orientation. Cette relation d'orientation est celle qu'a prévue Jack (11) en s'appuyant sur l'analogie de la position des atomes de fer dans les plans $(101)_{\alpha}$ et $(10.1)_{\epsilon}$.

b) - Relations d'orientation 2

Nous avons déterminé également un deuxième type de relations d'orientation qui peut s'écrire : $[100]_{\alpha} // [11.0]_{\epsilon}$ et $(011)_{\alpha} // (00.1)_{\epsilon}$. Le cliché de la figure 35 montre un exemple qui satisfait à ces relations. Zone d'axe $[100]_{\alpha}$ et $[11.0]_{\epsilon}$. Ce type de relation d'orientation est assez fréquent. Il est même le plus fréquent dans l'alliage à 0,54 % de silicium et 1,75 % de carbone. Cette relation peut se déduire de la relation 1 par une rotation d'environ 5° autour d'un axe perpendiculaire au plan $(011)_{\alpha}$ et $(00.1)_{\epsilon}$. Le parallélisme $(011)_{\alpha} // (00.1)_{\epsilon}$ est commun aux deux types de relations. Il faut signaler que cet écart de 5° est tout juste significatif. Il faut obtenir des clichés suffisamment nets pour pouvoir différencier avec sûreté ces deux relations. Arbuzov et Khayenko (37) ont trouvé une relation d'orientation qui paraît intermédiaire entre les deux relations que nous venons de définir en étudiant un alliage à 1,5 % de carbone et 1,1 % de chrome par diffraction des rayons X. En réalité, ils ont pointé les centres des taches qui étaient relativement larges. Ils conviennent que le cliché qu'ils avaient obtenu pourrait s'interpréter en admettant que chaque tache qu'ils avaient pointée résultait en réalité de la superposition de deux taches voisines. Ils obtenaient ainsi deux types de relations d'orientation qui finalement sont celles que nous avons nous-même établies.

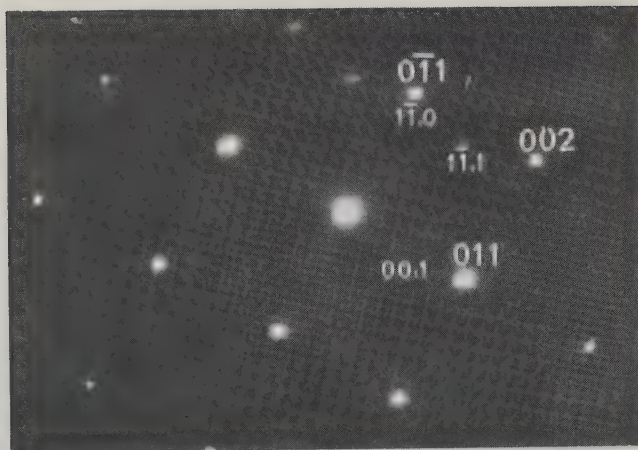


FIGURE 35

Microdiffraction des électrons

Indices en gros caractères : ferrite

Indices en petits caractères : carbure ϵ

c) - Plan d'accrolement et direction de croissance

Comme nous l'avons vu, les particules de carbure ϵ ont une forme de "ruban" assez mal définie au point de vue géométrique. Ces rubans sont très développés dans la direction de croissance et possèdent une épaisseur inférieure à 100 Å.

Cette forme de ruban que l'on pourrait considérer comme intermédiaire entre l'aiguille et la plaquette se prête mal à la définition du plan d'accrolement avec la matrice qui ne présente pas une véritable signification physique dans le cas d'une aiguille et celle de la direction de croissance qui n'a évidemment aucun sens dans le cas d'une plaquette sensiblement régulière.

Nous pensons que cette observation suffit pour expliquer que les différents auteurs aient donné des plans d'accolement très différents tels que $\{100\}_{\alpha}$ (38) et $\{101\}_{\alpha}$ (39).

D'autre part, il faut que le relevé des traces du précipité soit fait de façon très précise. La ferrite et le carbure $\underline{\epsilon}$ ont en effet des réseaux de symétrie élevée. Chaque trace du précipité sur une coupe donnée de la matrice peut être représentée de plusieurs façons qui correspondent effectivement à des orientations différentes sur le stéréogramme. Nous avons exploité 35 couples micrographie - cliché de microdiffraction des électrons et porté les traces des précipités sur un stéréogramme. La détermination du plan d'accolement est simple. Il suffit que les pôles représentant les directions de ces traces s'alignent sur un grand cercle du stéréogramme. C'est ce grand cercle qui représente le plan d'accolement. Nous ne sommes pas parvenu à aligner un nombre significatif de points expérimentaux sur un grand cercle. Ainsi, pour un plan d'accolement $\{010\}_{\alpha}$ il y a 22 traces à moins de 5° , 10 à moins de 20° et trois à plus de 20° du grand cercle représentant ce plan et pour un plan d'accolement $\{101\}_{\alpha}$ il y a 19 traces à moins de 5° , 8 à moins de 20° et 2 à plus de 20° . Nous voyons donc que, dans ces conditions, la détermination d'un plan d'accolement est des plus aléatoire. Si nous revenons sur les résultats expérimentaux de Wells (38), (plan d'accolement $\{001\}_{\alpha}$ dans un alliage à 24 % Ni et 0,5 % C) les pôles des traces se répartissent comme suit : 14 à moins de 8° et 3 à plus de 8° de $\{001\}_{\alpha}$. Cet auteur attribue cette dispersion à l'imprécision de la mesure des traces car, dans de nombreux cas, les précipités ont des bords onduleux mais aussi au fait que, dans de nombreux cas, les plaquettes ne sont pas exactement dans les plans $\{001\}_{\alpha}$. De même pour Diergarten (39) (plan d'accolement $\{101\}_{\alpha}$ dans un alliage à 1 % de carbone et 1,5 % de chrome) sur 41 mesures, 24 sont à moins de 8° du grand cercle représentant le plan $\{011\}$. Les autres pôles sont très dispersés. Nous en concluons que la forme des particules, qui se rapproche beaucoup de l'aiguille, ne permet pas la détermination d'un plan d'accolement.

Par contre, la détermination de la direction de croissance des rubans de carbure $\underline{\epsilon}$ semble possible. La méthode utilisée est la suivante. Nous déterminons

à partir de la micrographie électronique et du cliché de microdiffraction d'une certaine coupe la direction de croissance apparente, c'est-à-dire la projection de la direction de croissance sur le plan de coupe. Cette direction forme, avec la normale à ce plan, un plan dans lequel l'aiguille croît. Elle est déterminée sur un stéréogramme par l'intersection du grand cercle représentant ce plan avec un second grand cercle construit à partir du cliché de diffraction représentant une coupe différente de la première.

La figure 36 représente le résultat obtenu à partir de six micrographies et clichés de microdiffraction des électrons obtenus sur des coupes d'orientations différentes. L'intersection des traces est précise et le pôle de cette intersection est situé à environ 5° du pôle $[\bar{1}12]_\alpha$ et $[0\bar{1}.1]_\epsilon$. Nous ne nous étonnons pas que le pôle représentatif de la direction de croissance ne soit pas un pôle simple de la ferrite car, comme nous le verrons, nous n'observons que l'orientation finale α - carbure ϵ alors que la précipitation se fait en réalité à partir de α' et qu'elle s'accompagne de la perte de la tétragonalité

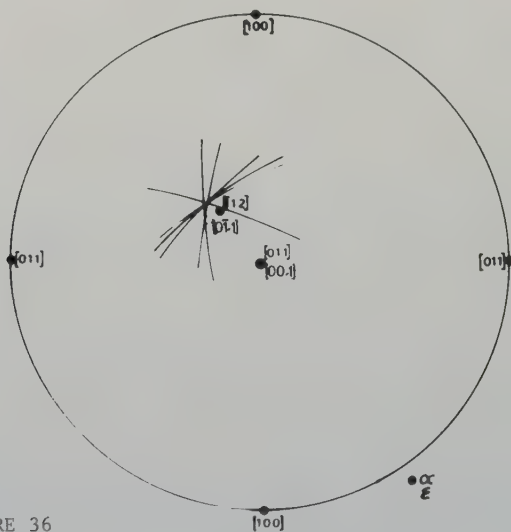


FIGURE 36

Projection stéréographique de la direction de croissance des particules de carbure ϵ

de la martensite. Murphy et Whitemann (40) ont signalé dans des alliages à haute teneur en carbone contenant soit du nickel soit du silicium, une direction de croissance $\langle 211 \rangle_{\alpha}$. Ils trouvent que la tétragonalité de la martensite est conservée après précipitation du carbure $\underline{\epsilon}$ et donnent ainsi une direction de croissance $\langle 211 \rangle_{\alpha}$, et non $\langle 112 \rangle_{\alpha}$. Néanmoins, ce résultat nous surprend car la précipitation du carbure $\underline{\epsilon}$ se fait en réalité aux dépens de la tétragonalité de la martensite.

3 - Passage cristallographique martensite α' $\rightarrow$ ferrite α + carbure $\underline{\epsilon}$

Expérimentalement, nous ne pouvons saisir l'orientation martensite α' - carbure $\underline{\epsilon}$ car, dès la précipitation de ce carbure, la tétragonalité de la martensite disparaît. L'expérience ne peut donner que l'orientation finale α - carbure $\underline{\epsilon}$. Cependant, l'orientation des précipités est déterminée au début de la précipitation et il serait nécessaire de connaître aussi l'orientation martensite α' - carbure $\underline{\epsilon}$. C'est ce que nous avons essayé de faire.

Les projections stéréographiques de la figure 37 permettent d'expliquer nos résultats. Le stéréogramme a donné l'orientation expérimentale 2 entre le carbure $\underline{\epsilon}$ et la ferrite, avec $(011)_{\alpha} // (00.1)_{\underline{\epsilon}}$ et $[100]_{\alpha} // [11.0]_{\underline{\epsilon}}$. La projection stéréographique b donne une relation d'orientation martensite α' - carbure $\underline{\epsilon}$ avec $(011)_{\alpha'} // (00.1)_{\underline{\epsilon}}$ et $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'} // [10.0]_{\underline{\epsilon}}$. Cette relation est obtenue en supposant qu'au cours de la perte de la tétragonalité, le passage martensite $\alpha' \rightarrow$ ferrite se produit avec conservation du plan de densité maximale $(011)_{\alpha'} // (011)_{\alpha}$ et rotation d'environ 4° autour de la direction perpendiculaire à ces plans. Cette rotation de 4° autour de l'axe perpendiculaire au plan $(011)_{\alpha}$, au cours de la perte de la tétragonalité a également été envisagée par Schissler (41) au cours d'une étude cristallographique de la transformation bainitique. Cet auteur considère que la transformation bainitique se produit par un processus martensitique et que la perte de tétragonalité de la martensite transitoire entraîne une rotation de $3^{\circ}30'$ autour de l'axe perpendiculaire au plan $(011)_{\alpha}$. La précipitation des particules de carbure $\underline{\epsilon}$ est considérée comme cohérente du moins pendant

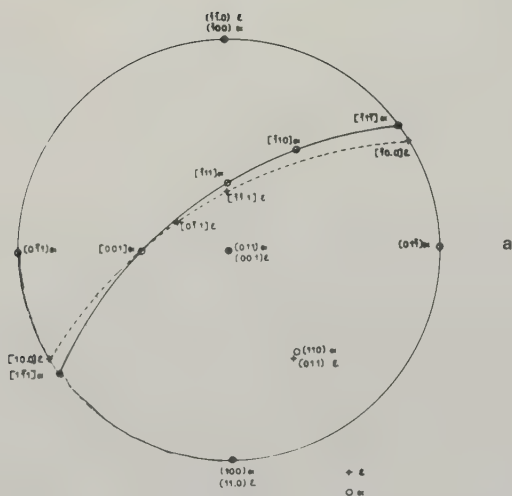
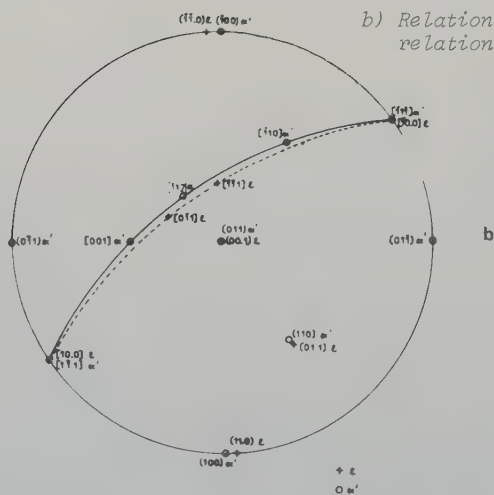


FIGURE 37

Projections stéréographiques

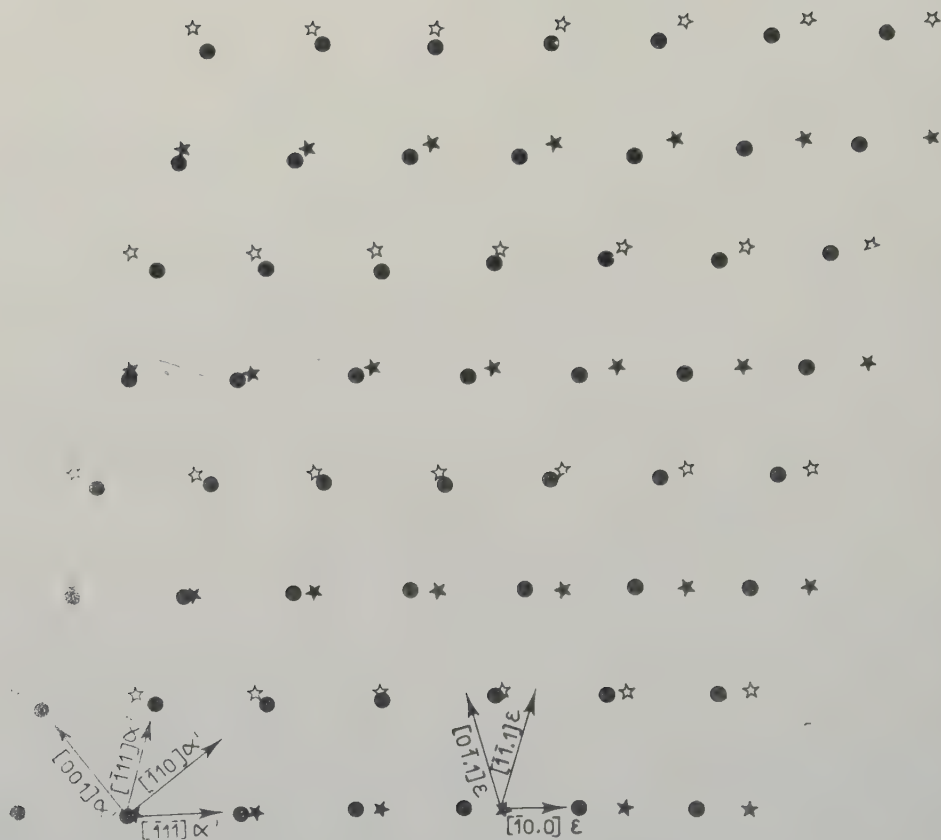
a) Relation d'orientation $\alpha - \epsilon$ (orientation n°2)

b) Relation d'orientation $\alpha' - \epsilon$ déduite de la relation $\alpha - \epsilon$ n°2



la phase initiale. C'est ainsi que Jack (11) a prévu une relation d'orientation α' - carbure ϵ qui s'est trouvée vérifiée par l'expérience. Les parallélismes obtenus sont $(101)_{\alpha} // (10.1)_{\epsilon}$ et $(011)_{\alpha} // (00.1)_{\epsilon}$. La relation déterminant d'après Jack est le parallélisme $(101)_{\alpha} // (10.1)_{\epsilon}$. Elle donnerait des particules ayant une direction de croissance perpendiculaire au plan $(101)_{\alpha}$. Cependant, il faut remarquer que la précipitation du carbure ϵ a été observée par différents auteurs aussi bien au cours du vieillissement de la ferrite (42) que par revenu de la martensite à basse teneur en carbone (43) et que par revenu de la martensite à haute teneur en carbone (nous-même). L'espacement entre les plans $(101)_{\alpha}$ et $(10.1)_{\epsilon}$ est sensiblement identique pour les fortes teneurs en carbone ($d(10.1)_{\epsilon} = 2.09 \text{ \AA}$ et $d(101)_{\alpha, 1,9\% \text{ C}} = 2,09 \text{ \AA}$) alors qu'il est très différent pour les faibles teneurs ($d(101)_{\alpha, 0,2\% \text{ C}} = 2,03 \text{ \AA}$). Il semble donc probable que les parallélismes déterminants dans le processus de la précipitation soient ceux de plans dont l'espacement ne dépend pas beaucoup de la teneur en carbone. C'est ainsi que nous avons schématisé sur les figures 38 et 39 le passage cristallographique $\alpha' \rightarrow$ carbure $\epsilon + \alpha$ dans le cas de la martensite à 1,74 % de carbone. La figure 38 représente la projection de la position des atomes de fer dans la martensite sur le plan $(110)_{\alpha}$, et de la position des atomes de fer dans le carbure ϵ sur le plan $(01.1)_{\epsilon}$. Le parallélisme que nous retenons $(110)_{\alpha} // (01.1)_{\epsilon}$ ne dépend pas de la teneur en carbone. Nous remarquons que l'empilement des atomes de fer dans la martensite donne facilement l'empilement correspondant des atomes de fer dans le carbure ϵ . D'autre part, les parallélismes $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha} // [\bar{1}0.0]_{\epsilon}$ et $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}\bar{1}.1]_{\epsilon}$ sont particulièrement bien respectés. Ainsi l'angle entre les directions $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha}$ et $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$ est de $75^{\circ}07'$ et entre $[\bar{1}0.0]_{\epsilon}$ et $[\bar{1}\bar{1}.1]_{\epsilon}$ de $75^{\circ}02'$. Ce passage $\alpha' \rightarrow$ carbure ϵ ne demande pas de déplacements atomiques plus importants que le parallélisme $(101)_{\alpha} // (10.1)_{\epsilon}$ proposé par Jack (11). Par contre, il dépend beaucoup moins de la tétragonalité de la martensite donc de sa teneur en carbone.

La direction de croissance que nous avons trouvée expérimentalement fait un angle de 6° avec le plan (110) de la ferrite. Or, dans ce plan, la formation du carbure ϵ ne nécessite pas de gros mouvements d'atomes, en particulier dans la direction $[\bar{1}\bar{1}2]_{\alpha}$, qui est très proche de la direction de croissance observée.



Position des atomes de fer dans le plan $(110)_{\alpha'}$ de la martensite.

Projection des atomes de fer sur le plan $(01.1)_{\epsilon}$ du carbure ϵ .

● Altitude = 0

★ Altitude = $-0,23 \text{ \AA}$

☆ Altitude = $+0,23 \text{ \AA}$

FIGURE 38

Projection de la position des atomes de fer dans la martensite à 1,75 % C sur le plan $(110)_{\alpha'}$, et de la position des atomes de fer dans le carbure ϵ sur le plan $(01.1)_{\epsilon}$.

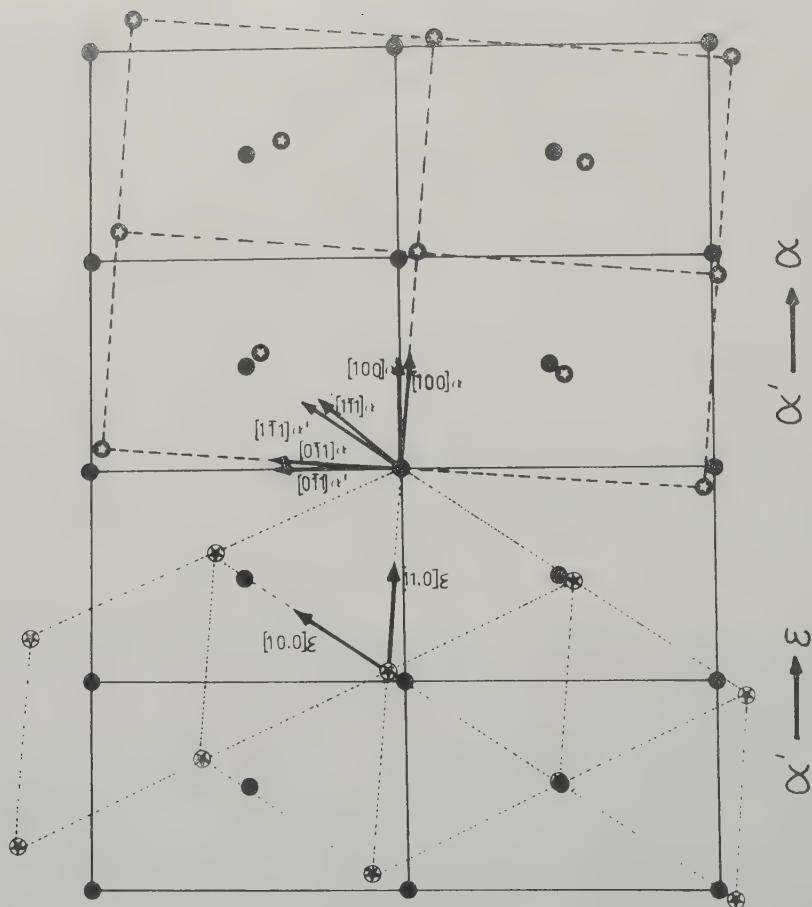
Sur la figure 39 nous avons représenté à la fois la projection des atomes de fer dans la martensite α' à 1,75 % de carbone et, d'une part dans la ferrite α , d'autre part dans le carbure ϵ , sur les plans $(011)_{\alpha'}$, $(011)_{\alpha}$ et $(00.1)_{\epsilon}$ qui sont tous trois parallèles entre eux d'après la relation d'orientation entre α' , α et ϵ que nous avons établie expérimentalement.

Nous préciserons plus loin les positions des atomes de carbone en utilisant les résultats tout récents de Génin (6).

Ce dessin rend parfaitement compte des déplacements des atomes de fer puisque la martensite donne d'une part de la ferrite, d'autre part du carbure ϵ qui constituent deux phases séparées, en relation d'orientation entre elles et avec la martensite.

Le mouvement des atomes de carbone doit préparer la germination du carbure ϵ (6). Leur accumulation dans certaines zones se fait au détriment des zones voisines. Le carbure ϵ se formera dans les zones riches et la ferrite dans les zones appauvries conformément au schéma de la figure 39. Cette figure satisfait à l'orientation finale $\epsilon-\alpha$ que nous observons dans nos échantillons : $(011)_{\alpha} // (00.1)_{\epsilon}$ avec $[100]_{\alpha} // [11.0]_{\epsilon}$. Elle montre que dans ces conditions, l'orientation avec la phase-mère α' est $(011)_{\alpha'} // (00.1)_{\epsilon}$ avec $[1\bar{1}1]_{\alpha'} // [10.0]_{\epsilon}$. De plus, ce schéma définit l'interface $\epsilon-\alpha$.

Il est tout à fait normal qu'aux basses températures auxquelles se produit cette transformation, la migration du carbone se fasse à une distance relativement courte : les zones appauvries et les zones enrichies sont petites ce qui explique parfaitement l'extrême dispersion du précipité de carbure ϵ dans la matrice de ferrite.



- Atomes de fer dans le plan $(011) \alpha'$
- " " " $(011) \alpha$
- ⊗ " " " $(001) \epsilon$

FIGURE 39

Projection de la position des atomes de fer dans la martensite à 1,75 % de carbone, dans la ferrite et, dans le carbure ϵ respectivement sur les plans $(011)_{\alpha'}$, $(011)_{\alpha}$ et $(001)_{\epsilon}$.

4 - Etude par spectrométrie Mössbauer

Lors de son étude sur les premiers stades de la précipitation du carbure $\underline{\epsilon}$ dans la martensite par effet Mössbauer, Génin (6) avait observé que le seul constituant qui donnait un spectre Mössbauer à caractère ferromagnétique était la martensite appauvrie : celà ne pouvait se faire que si les pics du carbure $\underline{\epsilon}$ ne présentaient pas de levée de dégénérescence magnétique. Le travail de cet auteur était mené sur échantillons massifs revenus à 120°C. La teneur élevée en carbone de son alliage (2 %) entraînait une teneur élevée en austénite résiduelle même après trempe à l'azote liquide. Au centre du spectre les pics du carbure $\underline{\epsilon}$ pouvaient fort bien être masqués par le pic interne de l'austénite résiduelle.

L'absence de dégénérescence magnétique dans le carbure $\underline{\epsilon}$ que cette explication implique peut s'interpréter de deux manières : ou le carbure $\underline{\epsilon}$ présente un véritable paramagnétisme, ou son état de cristallisation très fine masque son ferromagnétisme en effet Mössbauer.

Il était donc intéressant d'étudier par effet Mössbauer le carbure $\underline{\epsilon}$ précipité à une température où l'austénite résiduelle est entièrement décomposée d'autant plus qu'il n'existe dans la littérature aucun spectre de carbure $\underline{\epsilon}$. Tout au plus pouvons nous signaler que Ron et coll. (44) ont obtenu des pics centraux après revenu de la martensite fer-carbone à 200°C et extraction des carbures. Cependant, ils attribuent ces pics à des amas de carbone dans la solution solide. Notons que ces auteurs ne disposaient que de la diffraction des rayons X pour identifier les phases alors que seule la diffraction des électrons permet d'identifier les constituants de particules aussi fines.

Les échantillons sont des carbures extraits et ont une épaisseur de 25 mg/cm². Le produit n'est pas altéré par l'extraction car le spectre Mössbauer obtenu sur l'échantillon massif présente, en plus des raies du fer, les

mêmes raies que le spectre obtenu sur les carbures extraits. Comme les raies du carbure sont peu intenses par rapport à celles du fer libre, il est nécessaire de travailler sur les carbures extraits.

Une méthode des moindres carrés permet d'obtenir les positions, les largeurs, les amplitudes et les écarts types des diverses raies. La figure 40 a représente le spectre obtenu sur le carbure $\underline{\epsilon}$ précipité, au cours du revenu à 250°C de la martensite d'un alliage à 1,75 % de carbone et 0,54 % de silicium. Ce spectre se compose d'un doublet caractérisé par un effet quadrupolaire de $0,76 \pm 0,02$ mm/s et un déplacement isomérique de $0,36 \pm 0,02$ mm/s rapporté à ceux du fer métallique à la température ambiante. Des raies de très faible intensité émergent du fond continu. Elles correspondent à des particules de carbure $\underline{\epsilon}$ transformées.

Ce spectre, analogue à celui d'un composé paramagnétique est en contradiction apparente avec les résultats d'autres auteurs (1) (9) (45) (8) qui ont montré que le carbure $\underline{\epsilon}$ de synthèse et le carbure $\underline{\epsilon}$ extrait d'une martensite revenue ont un comportement ferromagnétique en analyse thermomagnétique jusqu'à leur décomposition. La seule façon d'accorder ces deux points de vue est de supposer que le carbure $\underline{\epsilon}$ que nous avons obtenu est superparamagnétique du fait de la faible taille des particules qui le constituent. Nous rappelons brièvement ici l'origine du super paramagnétisme et ses conséquences en effet Mössbauer. L'énergie qui tend à aligner le champ dans une direction d'aimantation facile est KV où K est l'énergie d'anisotropie effective par unité de volume et V le volume du domaine considéré. Lorsque le volume de la particule diminue, il peut arriver que l'énergie KV devienne de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation thermique kT. Dans ces conditions, le champ va effectuer des sauts entre les diverses directions d'aimantation facile avec un temps de relaxation $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right)$. D'autre part, la durée de vie du niveau nucléaire excité est de 10^{-7} s dans l'expérience Mössbauer. Si le temps de relaxation du champ devient inférieur à 10^{-7} secondes, on observe un spectre analogue à celui d'un composé paramagnétique. Cependant, les pics n'ont plus une forme lorentzienne et en particulier ils tendent plus vite que prévu vers le fond continu. Ceci est un indice de la présence de superparamagnétisme.

Il existe trois moyens pour tester ces hypothèses. Ils consistent tous en une augmentation du temps de relaxation.

- 1 - La première possibilité est d'abaisser la température de façon à diminuer l'énergie d'activation kT ce qui ralentit les fluctuations.
- 2 - La deuxième méthode est de rendre les barrières d'énergie du saut du champ dissymétrique par application d'un champ externe.

L'application d'un champ faible de 1,5 KOe conduit au spectre b de *la figure 40*. On note un élargissement de la raie située à droite. L'effet du champ est, par conséquent, faible. Il ne constitue pas une preuve mais un indice du superparamagnétisme. Nous pouvons cependant en déduire que, si nous sommes en présence d'un composé superparamagnétique, le produit KV est faible.
- 3 - La troisième méthode consiste à augmenter le produit KV en augmentant le volume des particules.

Comme nous l'avons vu plus haut au cours du revenu de la martensite il est pratiquement impossible de faire grossir les particules. Cependant, une étude menée en collaboration avec A. Lorenzo (46) (47) nous a permis d'obtenir, par transformation bainitique à 380°C d'un alliage à 1,11 % de carbone et 1,50 % de silicium, des particules de carbure ε présentant un large éventail de taille. Les particules les plus grosses étaient environ 10 fois plus grandes que celles du carbure ε de revenu de la martensite.

L'exposé détaillé de ces résultats sort du cadre de cette étude, mais le spectre de *la figure 41* obtenu sur ces particules relativement grosses présente une levée de dégénérescence magnétique. Cependant, ce n'est pas encore tout à fait le spectre classique d'une substance ferromagnétique. On distingue deux ensembles de six pics caractérisés par des champs internes de 230 kOe (pour le site

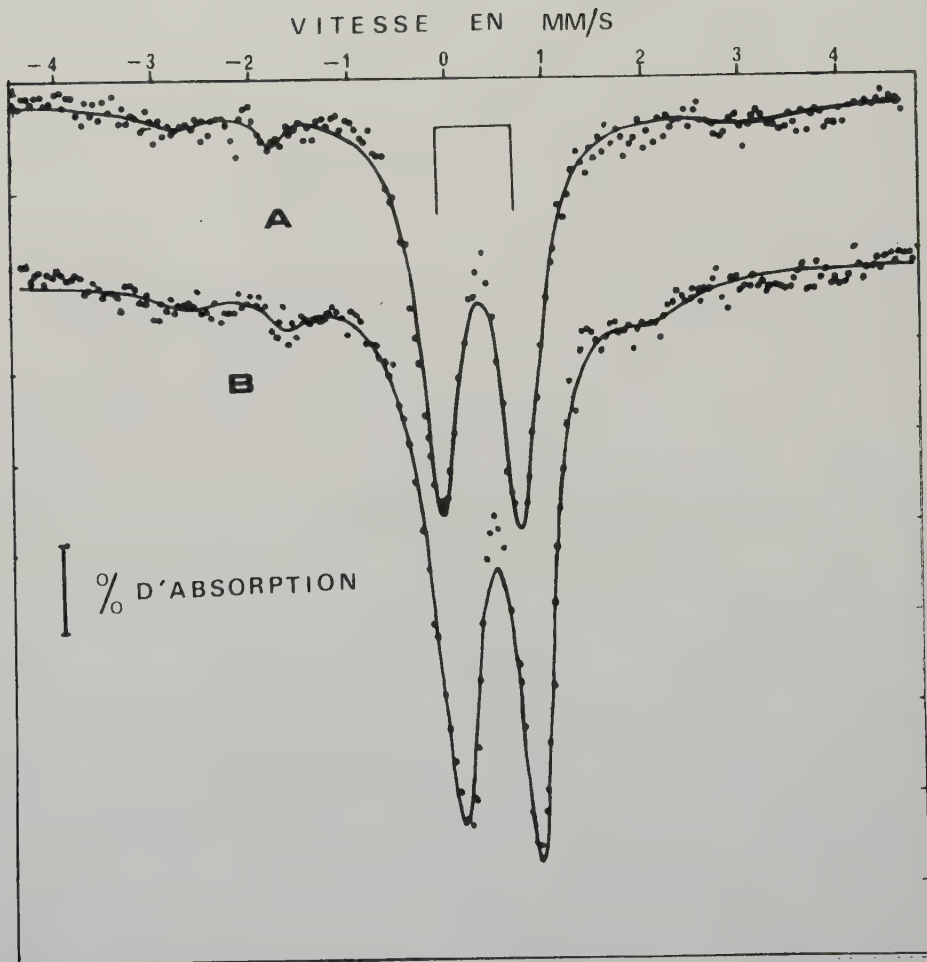


FIGURE 40

Spectres Mössbauer du carbure ϵ précipité par revenu à 250°C (Fe - 1,75 % C - 0,54 % S)

A - Sans application de champ magnétique

B - Avec application d'un champ magnétique de 1,5 kOe.

externe) et 175 kOe (pour le site interne) et les déplacements isomériques de 0,24 et 0,22 mm/s rapportés au spectre du fer à la température ambiante.

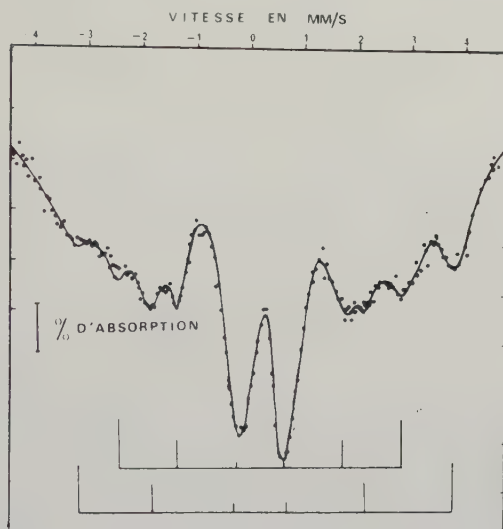


FIGURE 41

Spectre Mössbauer du carbure ϵ précipité au cours de la transformation bainitique à 380°C (Fe - 1,11 % C - 1,50 % Si).

Cette expérience permet donc de donner, pour la première fois, un spectre Mössbauer de carbure ϵ ferromagnétique et d'apporter ainsi la preuve que le carbure ϵ de revenu de la martensite est superparamagnétique à cause de la faible taille de ses particules.

III - ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE LA DECOMPOSITION DE LA MARTENSITE

La diffraction des rayons X n'est pas adaptée à l'étude des carbures qui précipitent au début de la décomposition de la martensite ; elle l'est parfaitement à l'étude de l'évolution de la matrice. En effet, le carbone responsable de la tétragonalité de la martensite passe vers le carbure au fur et à mesure de sa croissance. Il est donc intéressant de déterminer si la perte

de tétragonalité se fait de façon progressive, c'est-à-dire si la teneur en carbone de la martensite diminue de façon continue, ou bien si cette perte est brutale, c'est-à-dire si la teneur en carbone de la martensite diminue de façon "discontinue".

Nous avons étudié l'évolution du doublet (112), (211) - (121) de la martensite en fonction de la température de revenu sur un alliage à 1,58 % C et 0,3 % Si trempé dans l'eau à 20°C puis dans l'azote liquide. La figure 42 donne la variation du profil de la raie pour des revenu à 20°C (brut de trempe), 92, 115, 144, 198, 250 et 400°C. Il faut tout d'abord remarquer que, pour l'échantillon brut de trempe, le rapport des intensités entre les raies (112) et (211)-(121) qui devrait être de 1 à 2 est d'environ de 1 à 3. Kurdjumov (48) a trouvé 2,64 pour un binaire fer-carbone à 1,3 % C. Il a démontré que ces différences avec la valeur attendue est due à une perte d'intensité sur les réflexions d'indice 1 élevé.

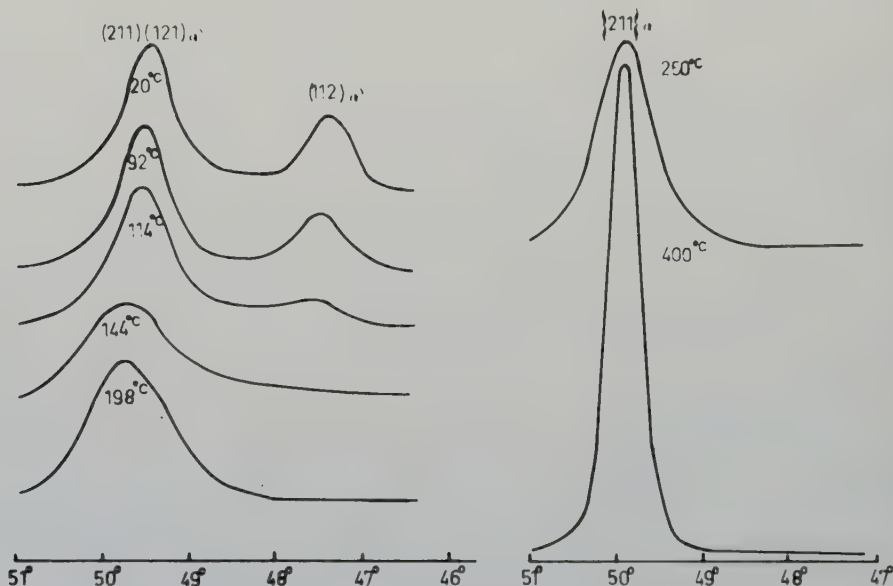


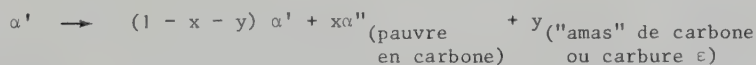
FIGURE 42

Variation du profil de la raie {211} après revenu à 20, 92, 115, 144, 198, 250 et 400°C

En effet, la présence des atomes de carbone en solution entraîne un déplacement des atomes de fer voisins dans la direction c. Cependant, il ne faut pas négliger l'influence d'un éventuel phénomène d'auto-revenu à la température ambiante.

Lorsque la température de revenu augmente (92,115°C) la composante (112) diminue en intensité et, simultanément, la composante (211)-(121) s'élargit. La disparition de la raie (112) se fait sans qu'elle se rapproche de façon très appréciable de la raie (211). Au début du revenu il n'y a qu'une très faible diminution de la tétragonalité. Il reste à la fois de la martensite α' avec une teneur en carbone voisine de la teneur initiale et de la "martensite" très appauvrie. Kurdjumov (49) a évalué à 0,1 - 0,2 % la proportion de carbone pouvant être piégé par les dislocations présentes dans la martensite. Nous pensons que pendant le stade initial du revenu, le léger déplacement de la composante (112) du doublet est dû au départ de cette faible quantité de carbone vers les dislocations.

Toute cette phase de la décomposition de la martensite se produit au début de l'anomalie dilatométrique due à la précipitation du carbure $\underline{\epsilon}$. D'autre part, c'est dans ce domaine de températures que l'on observe le phénomène bien connu de l'inversion de teinte de la martensite. Le début de la décomposition de la martensite se produirait de la manière suivante : dans la lentille de martensite il y a à la fois formation autour des "amas" de carbone et des germes de carbure $\underline{\epsilon}$ (6), des zones appauvries en carbone qui sont responsables de l'élargissement de la composante (211)-(121) et diminution du volume des zones à taux de carbone initial. Nous pouvons donc écrire :



Comme nous l'avons vu plus haut, des particules de carbure $\underline{\epsilon}$ dont la taille n'excède pas quelques Å se forment dès le début de la précipitation.

Ces particules sont cohérentes avec la matrice et l'analyse thermodilatométrique n'est pas assez sensible pour déceler ce phénomène volumiquement très faible. La contraction n'intervient en effet que dans le stade ultérieur, où les particules grossissent et cristallisent mieux. C'est seulement à ce moment que la variation volumique devient sensible.

Après revenu à 144°C la composante (112) du doublet de la martensite initiale a complètement disparu. On n'observe plus qu'une raie très large que nous attribuons à la martensite pauvre (α''). C'est ce que montrent les courbes relatives au revenu à 144, 198, 250 et 400°C . Au fur et à mesure que la température de revenu s'élève, la raie s'affine.

De nombreux auteurs (2) (49) (50) ont relié cet élargissement à la conservation d'une légère tétragonalité due à une teneur en carbone d'environ 0,2 à 0,3 % dans α'' . Il y aurait donc coexistence pour cette teneur en carbone de martensite α'' et de carbure $\underline{\epsilon}$. Or, certains auteurs ont observé une précipitation de carbure $\underline{\epsilon}$ d'une part au cours du revenu de martensites dont la teneur en carbone est inférieure à 0,25 % (43) (51) d'autre part, au cours du vieillissement de la ferrite (52).

En ce qui nous concerne, nous ne sommes jamais parvenu à caractériser même par microscopie électronique la précipitation ultérieure de carbures à partir de α'' . L'élargissement des raies de diffraction des rayons X de α'' pourrait être en grande partie provoquée par les contraintes élastiques due à la précipitation cohérente puis semi-cohérente des fines particules de carbure $\underline{\epsilon}$ et pas uniquement à la présence de 0,25 % de carbone dans α'' .

CHAPITRE IV

TROISIEME ETAPE DU REVENU : TRANSFORMATION DU CARBURE ϵ ET COALESCENCE OU GRAPHITISATION DE LA CEMENTITE

La troisième étape du revenu de la martensite est caractérisée par la transformation du carbure ϵ . Le produit de cette transformation est, malgré les très nombreuses études effectuées jusqu'ici encore au centre de nombreuses discussions. Le carbure obtenu est, suivant les auteurs, soit du carbure de Hägg monoclinique, soit de la cémentite plus ou moins "anormale". De façon générale, les conclusions de ces travaux dépendent beaucoup du moyen d'étude employé.

Détermination de la température de Curie (1)(8)(9)(10)(45)(53).

Les températures de Curie du carbure de Hägg (ou χ) et de la cémentite (θ) obtenus tous les deux par synthèse, sont respectivement de $256 \pm 3^\circ\text{C}$ et $212 \pm 3^\circ\text{C}$ (56). Il est donc important de connaître la température de Curie du carbure obtenu par transformation du carbure ϵ . Certains auteurs (1) (9) (10) trouvent des températures de Curie assez voisines de celles du carbure χ de synthèse et concluent à la formation de ce carbure alors que Menster (8) ne met absolument pas ce carbure en évidence. F. Marion et R. FAIVRE (53) trouvent un point de Curie étalé entre 200 et 250°C . Ils pensent que cet étalement serait dû à des lacunes de carbone dans la cémentite. Ph. Dünner et S. Müller (45) trouvent également un point de Curie très étalé au-dessus de 210°C et pensent qu'il s'agit d'une cémentite déformée du fait d'un excès de carbone. A l'appui de cette thèse, nous signalons le travail de Wilson (54) (55) qui par écrouissage de la cémentite, a observé un déplacement de son point de Curie vers les températures élevées.

Etude par diffraction des rayons X

Certains auteurs (11) (12) attribuent les clichés de Debye-Scherrer qu'ils ont obtenus à des lamelles de cémentite très minces dans la direction [001] dont le réseau serait, en diffraction des rayons X, pratiquement bidimensionnel. Greenholz et Kidron (57) expliquent ce fait par la présence de cémentite déformée.

Etudes par diffraction des électrons

Les expériences effectuées sur les carbures extraits par double réplique conduisent à des clichés d'anneaux. T. Baumann et R. Faivre (13) trouvent de la cémentite, alors que P. Fau (2) qui se base surtout sur les groupements et les intensités des anneaux, conclut à la présence de carbure χ .

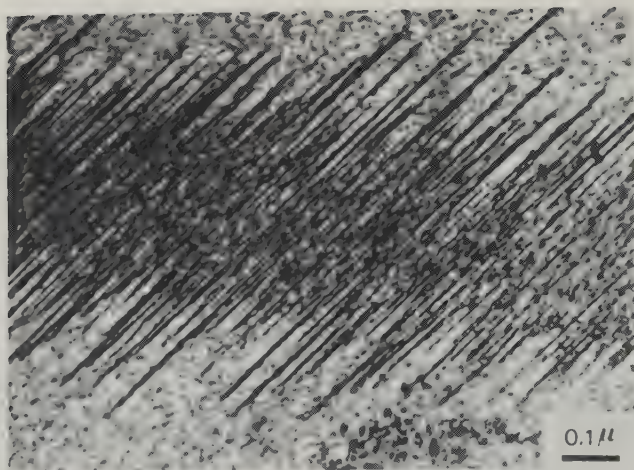
Murphy (59) qui a effectué des essais de diffraction sur les monocristaux de carbures contenus dans des coupes minces, trouve une cémentite dont les paramètres seraient différents de ceux de la cémentite normale et dépendraient de la température de revenu.

Cette brève revue des principaux résultats donnés dans la littérature montre l'état de confusion dans lequel se trouvent les connaissances actuelles sur cette étape du revenu.

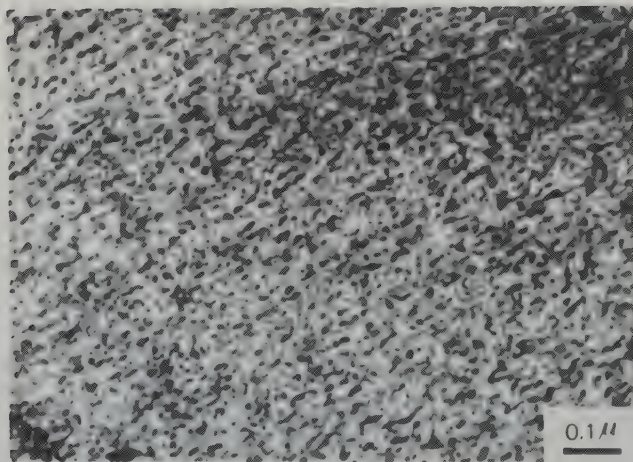
I - ETUDE DE L'EVOLUTION DES CARBURES DANS L'ECHANTILLON MASSIF

1 - Morphologie des carbures précipités

La transformation du carbure ϵ débute en général dans la zone de midrib de la lentille de martensite : les carbures précipités dans les micromacles de la martensite se transforment avant ceux qui sont précipités dans le reste de



a



b

FIGURE 44

Micrographies électroniques

(Fe - 1,75 % C - 0,54 % Si) Revenu à 530°C

a) sur la zone de "midrib"

b) dans la lentille de martensite elle-même

la lentille de martensite. La figure 43 montre cet effet. Dans la zone de "midrib" le carbure $\underline{\epsilon}$ est transformé et l'on obtient un cliché de microdiffraction des électrons formé de taches assez diffuses dont les positions ne s'interprètent pas bien en considérant que le carbure est de la cémentite tridimensionnelle. Nous verrons en 1.2 comment on peut interpréter ces clichés.

Lorsque la température de revenu s'élève, tout le carbure $\underline{\epsilon}$ se décompose. Les deux micrographies de la figure 44 montrent le carbure précipité. La micrographie a est prise sur la zone de midrib. La disposition des carbures rappelle celle des micromacles de la martensite. Notons qu'à ces températures la ferrite a recristallisé et de ce fait, n'est plus maclée. Il y reste donc un souvenir de la structure interne de la martensite même jusqu'à des températures de revenu assez élevées auxquelles tous les carbures se trouvent sous la forme de cémentite normale. La micrographie b donne la morphologie des carbures à l'intérieur de la lentille. Leur répartition et leur taille sont uniformes tout comme l'était le précipité de carbure $\underline{\epsilon}$. Il est à noter que la cémentite est déjà globularisée (température de revenu élevée : 530°C). La micrographie 45 montre la morphologie de la cémentite précipitée après revenu jusqu'à 420°C. A cette température, la coalescence des particules de carbure n'a pas encore eu lieu et la ressemblance avec le carbure $\underline{\epsilon}$ est frappante (micrographies de la figure 30).

2 - Nature du carbure précipité

Comme nous l'avons montré dans le rappel bibliographique, le problème de la nature du carbure précipité par transformation du carbure $\underline{\epsilon}$ est loin d'être élucidé et fait encore l'objet de nombreuses controverses. Grâce à une étude minutieuse par microscopie électronique sur lames minces, complétée par une étude par effet Mössbauer, nous pouvons apporter une réponse à ce problème.

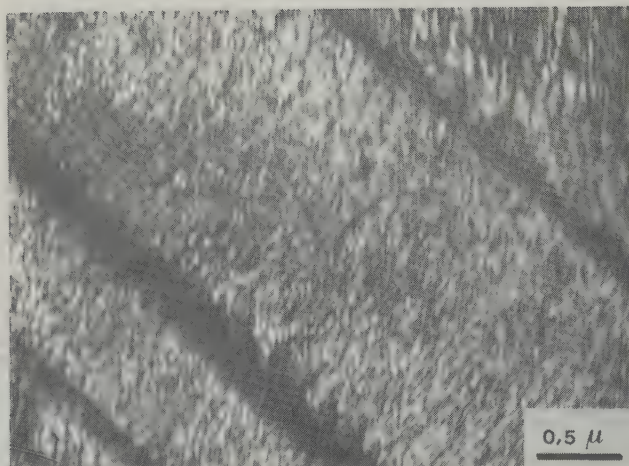


FIGURE 45

Micrographie électronique

Cémentite précipitée après revenu à 420°C

(Fe - 1,75 % C - 0,54 % Si)

a) Etude par microdiffraction des électrons (58)

Nous avons effectué une centaine de clichés de monocristaux par microdiffraction des électrons. La plupart d'entre eux ne s'interprètent ni comme clichés de cémentite, ni comme clichés de carbure χ . Nous avons essayé comme Murphy (59) d'attribuer les déformations de ces clichés aux variations de paramètres avec la température de revenu. Nous n'avons obtenu aucun résultat dans cette direction. D'ailleurs, nous ne sommes pas parvenu à trouver aucune structure capable d'expliquer toutes les taches que nous observions sur ces clichés.

Nous avons pu trouver la solution de ce problème grâce à l'utilisation de la platine goniométrique du microscope EM 300.

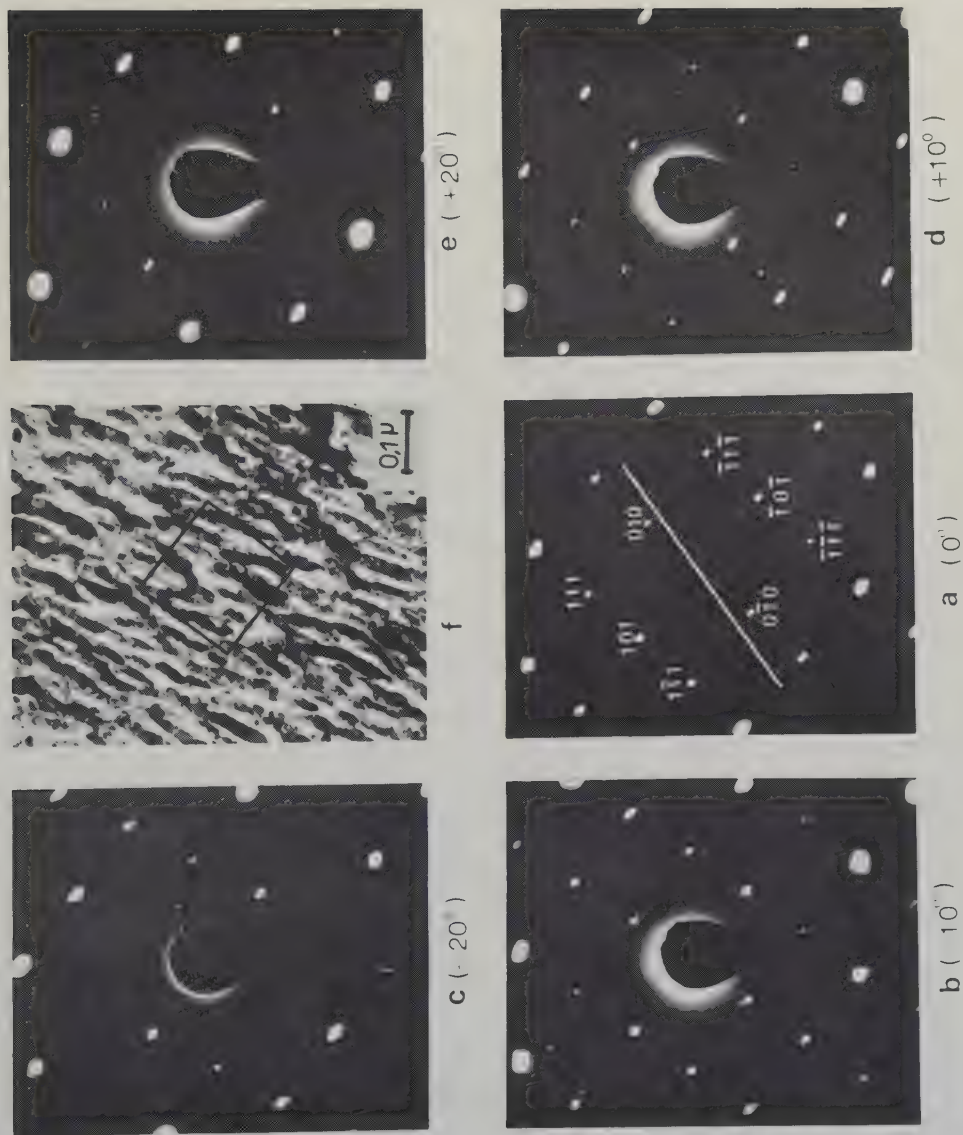


FIGURE 46

- a) Cliché de diffraction des électrons correct de cémentite Zone d'axe $[\bar{1}01]$
 La ligne blanche indique l'axe de rotation
- b, c, d, e) Clichés obtenus après rotation de l'échantillon de -10° , -20° , $+10^\circ$ et $+20^\circ$ à partir de la position a (0°)
- f) Micrographie électronique de la famille de carbure diffractant. Le carré noir visualise la zone diffractant.

La figure 46 montre les différents clichés que nous avons obtenus en faisant diffracter une famille de carbures puis en effectuant une rotation de la zone diffractant autour d'un axe donné. Pour la position (a), nous avons un cliché correct de cémentite avec $[\bar{1}01]$ comme axe de zone. Par rotation autour de l'axe schématisé en blanc sur le cliché a, nous observons une déformation continue de ce cliché. Cette continuité prouve qu'il ne s'agit pas du tout du passage classique d'un cliché correspondant à un axe de zone donné à un autre cliché correspondant à un autre axe de zone. Les clichés b, c, d et e montrent les étapes successives de cette "déformation continue" du cliché après rotation de -10° , -20° , $+10^\circ$ et $+20^\circ$. Les angles et les distances entre les taches varient. Nous expliquons cet effet par la forme des noeuds du réseau réciproque des particules de cémentite.

Nous avons observé que les noeuds du réseau réciproque de la cémentite θ formée au cours du revenu sont très allongés dans la direction $[001]_\theta$. Ceci est montré par les streaks (lignes de diffusion) qui apparaissent sur les clichés de diffraction (figure 47) qui contiennent la direction $[001]$ ou qui font un angle faible avec cette direction.

Les clichés les plus exploitables, c'est-à-dire ceux dont les taches de diffraction sont les moins déformées par les trainées de diffusion sont ceux où la direction $[001]$ fait un angle important avec le plan de coupe. Bien que les taches de ces clichés ne soient que très peu déformées, leurs positions peuvent être très déplacées.

Le schéma de la figure 48 montre comment l'allongement des noeuds du réseau réciproque permet d'obtenir les clichés "déformés" de la figure 46. La sphère d'Ewald, que nous avons assimilée à un plan, coupe les noeuds du réseau réciproque en leur centre (cliché de diffraction de la figure 46). Par rotation de l'échantillon, schématisée ici par une inclinaison du faisceau d'électrons, nous obtenons de nouvelles intersections de la sphère d'Ewald avec les noeuds du réseau

réciroque. Ces intersections donnent, suivant le sens de l'inclinaison de l'échantillon, les taches de diffraction des clichés b ou d de la figure 46. Pour ces positions, il y a toujours des taches de diffraction correspondant à la zone $[\bar{1}01]$ de la cémentite mais avec un déplacement de ces taches. Ceci montre l'extrême prudence avec laquelle il faut mener l'étude des carbures précipités au cours du revenu ; d'autre part, il serait assez vain, dans ce cas, de rechercher une éventuelle distorsion du réseau de la cémentite sans avoir contrôlé au préalable le parallélisme rigoureux entre le faisceau d'électrons et l'axe de zone de la coupe étudiée.

L'allongement des taches de diffraction, lié à l'allongement des noeuds du réseau réciroque dans la direction $[001]$ ne peut être expliqué par la finesse des particules dans la direction perpendiculaire au plan (001) . En effet l'épaisseur des plaquettes de cémentite est de l'ordre de $100 \text{ \AA}$. Pour cette épaisseur, l'allongement des noeuds du réseau réciroque est encore faible. Il ne peut être dû qu'à des défauts plans (001) très rapprochés (interdistance $< 20 \text{ \AA}$) dans les particules de cémentite. Effectivement, les systèmes de franges qui apparaissent souvent sur les micrographies de cette cémentite nous révèlent la présence de défauts plans présentant une grande densité. Malheureusement, la taille relativement faible des particules ne nous a pas permis de déterminer le type de faute de séquence (001) présent. En effet, ces fautes de séquence se rencontrent très fréquemment dans la cémentite (60) (61) et appartiennent à trois types. Par microscopie électronique nous n'avons pu déterminer que le plan de faute qui est bien $(001)_\theta$.

b) Retour sur la diffraction des rayons X

A la lumière des informations obtenues par microscopie électronique nous pouvons expliquer l'évolution des diffractogrammes des rayons X obtenus sur les carbures extraits telle qu'on l'observe sur la figure 13.

Nous avons comparé les clichés obtenus sur le carbure extrait après revenu à 400°C à ceux du carbure extrait après revenu à 580°C. Ce dernier présente une répartition normale des intensités entre toutes les raies de la cémentite alors que dans le premier les raies de type (h k 0) sont beaucoup plus intenses que les raies de type (h k l). Ces deux effets ont déjà été observé par Jack (11) et attribués par lui à la finesse des particules de cémentite dans la direction [001].

En effet, la théorie de la diffraction par un réseau bidimensionnel exposée dans les ouvrages classiques de Warren (62) et de Guinier (63) a montré que seules les raies (h k 0) doivent apparaître. D'autre part, pour chaque raie (h k 0), il existe une distribution anormale d'intensité à un angle plus grand que l'angle normal de Bragg θ : le maximum d'intensité est déplacé à partir de θ vers les grands angles d'une quantité $\Delta(\sin\theta) = \frac{0,16}{L} \lambda$ où L est la dimension des cristallites dans le plan du réseau bidimensionnel. D'après Jack, l'effet observé en diffraction des rayons X s'expliquerait si, lors de son revenu à 400°C la cémentite était constituée de très fines plaquettes, taillées parallèlement à (001). La plupart de ces plaquettes ne devrait avoir que quelques mailles d'épaisseur ce qui donnerait un cliché de type bidimensionnel. D'autre part, il faudrait une proportion appréciable de plaquettes plus épaisses qui donneraient un véritable cliché tridimensionnel pour lequel la condition de Laue serait relâchée dans la direction [001]. Le cliché que l'on observe résulterait de la superposition des clichés donnés par ces deux types de particules.

Notre étude au microscope électronique nous a montré que les particules de quelques mailles d'épaisseur n'existent pas, mais que la cémentite est constituée uniquement de particules minces d'environ 100 Å d'épaisseur dans la direction [001]; ces particules contiennent une très grande densité de défauts plans (001). L'espacement entre ces défauts est de quelques mailles. Ainsi, l'effet observé par diffraction des rayons X n'est pas dû, comme l'envisageait Jack, à un mélange de particules minces et très minces dans la direction [001], mais à une seule taille de particules minces dans la direction [001] mais contenant une densité plus ou moins élevée de défauts plans. La taille réelle des unités diffractantes est déterminée par la fréquence de ces défauts plans.

c) Etude par spectrométrie Mössbauer

Comme nous venons de le voir, les clichés de diffraction des rayons X et les clichés de microdiffraction des électrons peuvent s'interpréter en considérant que le carbure formé au cours de la décomposition du carbure $\underline{\epsilon}$ est de la cémentite contenant une très grande densité de fautes de séquence (001). Cependant, de nombreux auteurs considèrent le carbure de Hägg (χ) comme le produit intermédiaire de la transformation du carbure $\underline{\epsilon}$ en cémentite. L'identification de ce carbure en présence de cémentite est très délicate. Les positions des raies de Debye-Scherrer intenses sont très voisines. L'analogie des structures provient du fait que ce sont des prismes très sensiblement identiques, mais liés de façons différentes, qui sont empilés dans les deux cas (64) (annexe 2).

Schmitt (61) a émis l'hypothèse, parfaitement cohérente avec ses modèles, que le carbure de Hägg serait une cémentite présentant des défauts périodiques. Nous avons pensé que cette hypothèse pouvait être testée par l'effet Mössbauer qui donne des renseignements précis sur l'entourage immédiat des atomes de fer.

α - Résultats

Le spectre de la figure 49 est obtenu sur les carbures extraits après revenu à 300°C, température où le carbure $\underline{\epsilon}$ commence à peine à se décomposer (alliage à 1,75 % C et 0,54 % Si). Le doublet central intense est dû en grande partie au carbure $\underline{\epsilon}$ superparamagnétique. Il est caractérisé par un effet quadrupolaire $E_Q = 0,78 \pm 0,02$ mm/s et un déplacement isomérique $\delta = 0,36 \pm 0,02$ mm/s par rapport au fer métallique pris à la température ambiante. De plus, il y a apparition de raies correspondant à un composé ferromagnétique. Ces raies sont larges. Leurs largeurs sont d'ailleurs très inégales. Les pics centraux correspondant au composé ferromagnétique sont intenses, ce qui pourrait provenir du fait que les particules de carbure formées sont très petites et très proches de particules superparamagnétiques. La raie la plus large est la raie positive externe. La valeur moyenne du champ du site magnétique est $\bar{H} = 202$ kOe.

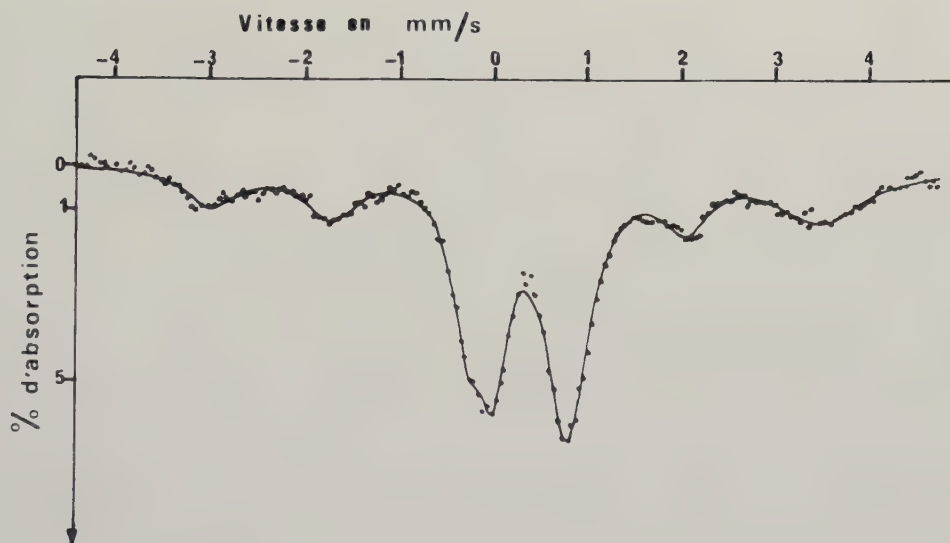


FIGURE 49

Spectre Mössbauer des carbures extraits après revenu à 300°C

Le spectre de la figure 50 est obtenu sur les carbures extraits après revenu à 400°C, température de fin de décomposition du carbure ϵ . Ron (44) a obtenu un spectre analogue et l'a rattaché à celui de la cémentite, tout en signalant que le profil des pics n'est pas lorentzien.

Le double fait qu'après revenu à 400°C aussi bien qu'à 300°C les largeurs apparentes des raies externes soient assez différentes et les intensités apparentes des raies intermédiaires soient pratiquement égales à celles des raies extrêmes fait penser qu'il y a différents types d'atomes de fer. Il y a au moins trois types d'atomes de fer magnétiques que nous désignons par Fe_A , Fe_B , Fe_C . Leurs caractéristiques magnétiques sont les suivantes :

$$H_A = 192 \pm 3 \text{ kOe}$$

$$\delta_A = 0,20 \pm 0,02 \text{ mm/s}$$

$$H_B = 204 \pm 1 \text{ kOe}$$

$$\delta_B = 0,21 \pm 0,02 \text{ mm/s}$$

$$H_C = 215 \pm 1 \text{ kOe}$$

$$\delta_C = 0,23 \pm 0,02 \text{ mm/s}$$

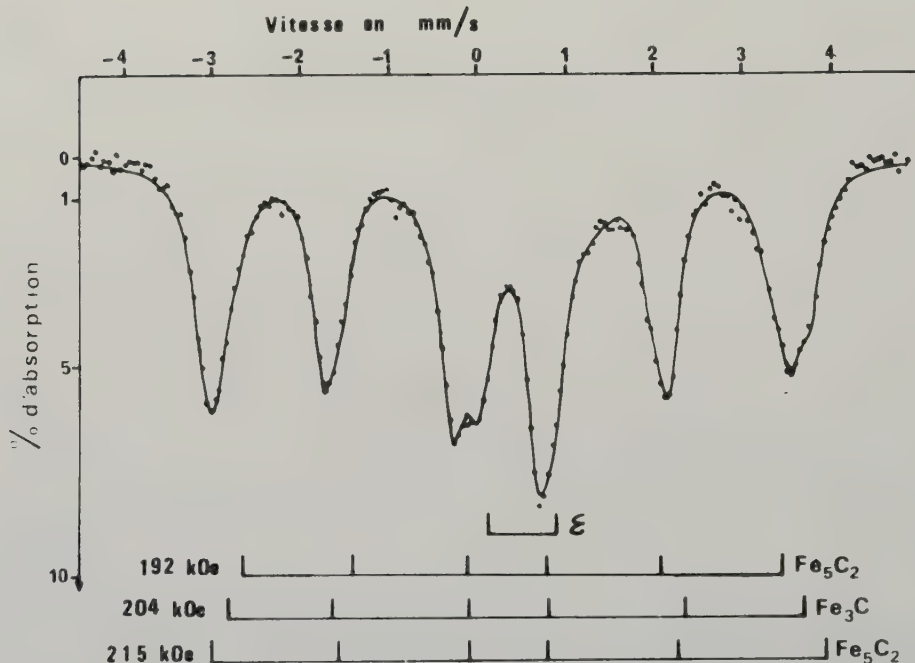


FIGURE 50

Spectre Mössbauer des carbures extraits après revenu à 400°C

Pour tenter d'expliquer ce spectre, nous avons tracé le spectre Mössbauer d'un carbure de Hägg Fe_5C_2 de synthèse (figure 51) que Monsieur Sénateur a très obligeamment préparé pour nous. Sur ce spectre, trois types classiques d'atomes (Fe_I , Fe_{II} , Fe_{III}) auxquels nous attribuons les caractéristiques suivantes :

$$\begin{array}{lcl}
 Fe_I ; Fe_{II} & \left\{ \begin{array}{l} H = 218 \pm 2 \text{ kOe} \\ H = 186 \pm 2 \text{ kOe} \end{array} \right. & \left\{ \begin{array}{l} I_s = 0,26 \text{ mm/s} \\ I_s = 0,23 \text{ mm/s} \end{array} \right. \\
 Fe_{III} & H = 111 \pm 3 \text{ kOe} & I_s = 0,17 \text{ mm/s}
 \end{array}$$

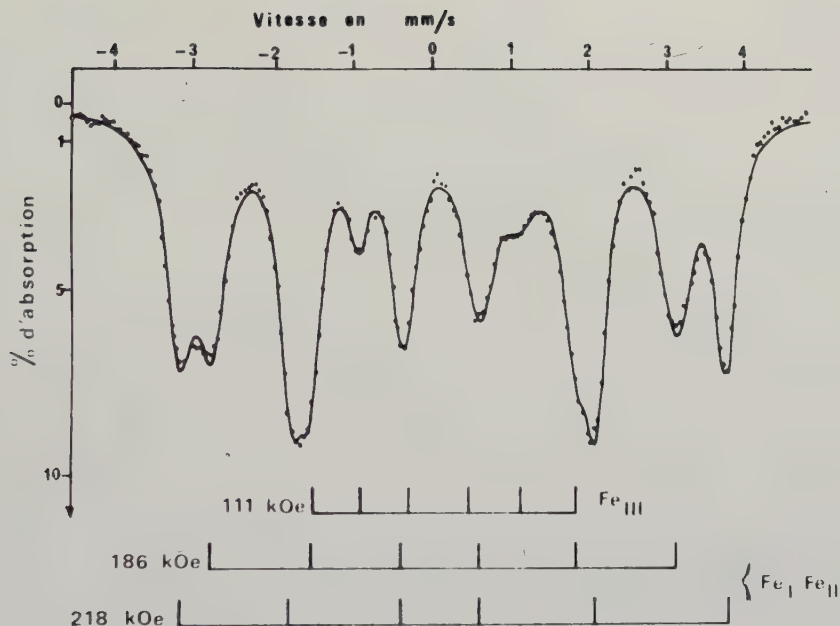


FIGURE 51

Spectre Mössbauer du carbure χ (Fe_5C_9) de synthèse.

D'autre part, nous savons que le spectre de la cémentite ne met en évidence qu'un seul ensemble de pics caractérisé par un champ interne $H = 208 \pm 2$ kOe et un déplacement isomérique $\delta = 0,29 \pm 0,02$ mm/s (64).

Les champs internes relevés sur le spectre de la figure 50 sont très voisins des sites I et II du carbure de Hägg (Fe_A et Fe_C) et du site de la cémentite (Fe_B). D'autre part, les intensités correspondant aux sites Fe_A et Fe_C sont sensiblement égales ($\frac{P_A}{P_C} = 0,93 \pm 0,10$), ce qui est également le cas pour les sites Fe_I et Fe_{II} du carbure de Hägg. Si nous superposons un spectre de carbure de Hägg et un spectre de cémentite, nous obtenons des caractéristiques analogues ; à savoir : les raies intermédiaires sont apparemment

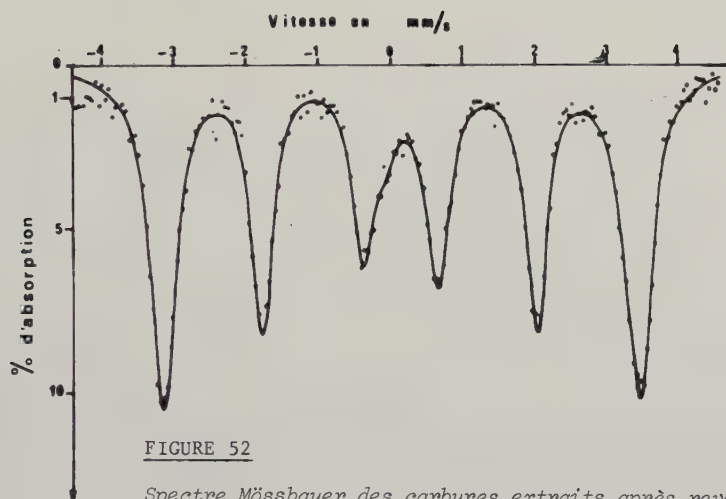
aussi intenses que les raies externes et la raie externe positive est plus large que la raie externe négative.

Nous pouvons enfin noter que les champs H_A et H_C sont l'un légèrement plus grand, l'autre plus petit que les champs correspondant aux sites Fe_I et Fe_{II} du carbure de Hägg.

Nous ne pouvons affirmer avec certitude que les pics correspondant au champ interne du site Fe_{III} du carbure de Hägg existent. En effet, les raies extrêmes de ce fer sont très voisines des raies intermédiaires du fer A alors que les raies intermédiaires, peu intenses, sont situées dans les queues des raies centrales du carbure $\underline{\epsilon}$ et des fer A, B et C. Cependant, les raies que nous considérons comme les raies intermédiaires du fer A paraissent anormalement intenses ce qui laisse penser que le pic du fer III dont la position est très voisine, participe à cette intensité. Les déplacements isomériques des différents pics sont voisins de ceux de Fe_5C_2 et Fe_3C .

La figure 52 montre le spectre obtenu sur le carbure extrait après revenu à 580°C. On retrouve un spectre de cémentite tout à fait normal qui ne fait apparaître qu'un seul type de fer caractérisé par un champ interne $H = 208 \pm 1$ kOe et un déplacement isomérique $\delta = 0,19$ mm/s par rapport au fer. Cependant, on note, au centre du spectre, la présence d'un doublet de faible intensité qui pourrait correspondre, soit à un peu de carbure $\underline{\epsilon}$ non transformé soit à de petites particules d'oxyde superparamagnétique.

Le tableau ci-après résume les différents résultats obtenus.



PRODUITS	Différents sites	Champs internes (kOe)	Déplacement isomérique par rapport au fer à la température ambiante (mm/s)	Effet quadrupolaire (mm/s)
Fe_3C de synthèse (64)		208 ± 2	$0,19 \pm 0,02$	
Fe_5C_2 de synthèse	Site I	218 ± 2	$0,26 \pm 0,01$	
	Site II	186 ± 2	$0,23 \pm 0,02$	
	Site III	111 ± 3	$0,17 \pm 0,02$	
Carbures extraits après revenu à 300°C	Carbure ϵ $\bar{\text{H}}$	202	$0,36 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$
Carbures extraits après revenu à 400°C	C		$0,36 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,03$
	Fe_A	192 ± 3	$0,20 \pm 0,02$	
	Fe_B	204 ± 1	$0,21 \pm 0,02$	
	Fe_C	215 ± 1	$0,23 \pm 0,02$	
	$\bar{\text{H}}$	204 ± 2		
Carbures extraits après revenu à 580°C		208 ± 1	$0,19 \pm 0,01$	

β - Interprétation des résultats

Ces résultats montrent clairement que les carbures formés à 400°C possèdent des atomes de fer qui ont l'environnement des atomes de fer dans Fe_5C_2 et d'autres qui ont l'environnement de Fe_3C .

Le type de spectre que nous avons relevé peut être interprété de deux manières très différentes :

- ce serait le spectre d'un mélange de particules distinctes de carbure de Hägg et de cémentite. Chaque type de particule s'individualiserait comme l'un ou l'autre de ces carbures.
- ce serait, au contraire, une structure complexe qui contiendrait à la fois des atomes de fer des différents types. Dans une même particule, des atomes de fer auraient l'environnement de type Fe_3C et d'autres l'environnement de type Fe_5C_2 .

L'étude par microscopie électronique nous a déjà montré qu'il existe qu'un seul type de particules dont nous avons rattaché la structure à celle de la cémentite. Ce carbure présentait cependant une grande densité de fautes de séquence. D'autre part, les températures de Curie de Fe_3C et de Fe_5C_2 sont très différentes : 256°C pour Fe_5C_2 et 212°C pour Fe_3C .

Dans l'hypothèse 1, les carbures extraits devraient présenter bien séparés les deux points de Curie relatifs à ces deux types de carbures, alors que dans l'hypothèse 2 on attendrait un seul point de Curie dont la position dépendrait de la température de revenu puisque la structure des carbures évolue vers celle de la cémentite normale lorsqu'on élève la température de revenu.

C'est pour vérifier l'une ou l'autre de ces hypothèses que nous avons entrepris l'étude par effet Mössbauer au voisinage de la température de Curie et l'étude thermomagnétique en température variable du carbure extrait après revenu à 400°C.

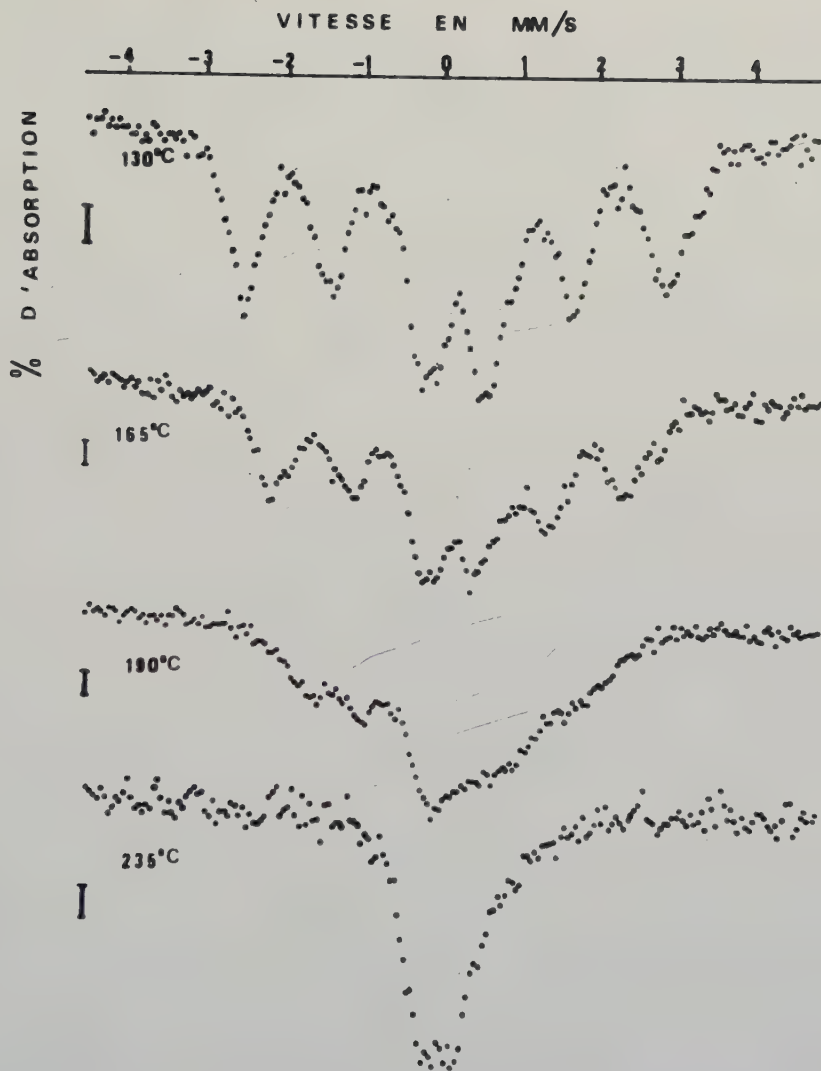


FIGURE 53

Spectres Mössbauer effectués à différentes températures (130, 165, 190 et 235°C) sur les carbures extraits après revenu à 400°C.

La figure 53 donne les spectres obtenus à 130, 165, 190 et 235°C. Par effet Mössbauer, l'existence de deux températures de Curie différentes entraînerait, au voisinage du point de Curie le plus bas, la présence d'une partie centrale intense et d'une partie externe plus dégagée. Ceci ne paraît pas être le cas ici, car il semble que les champs internes des différents pics décroissent de façon à peu près analogue. Mais comme les raies s'élargissent et que leur intensité diminue avec la température, il est difficile de résoudre tous les pics du spectre, donc d'apporter une conclusion définitive. Cependant, nous obtenons une température de Curie d'environ 235°C. Mais nous ne pouvons pas affirmer de façon péremptoire qu'il n'existe pas un autre point de Curie plus bas.

L'étude thermomagnétique permet de lever cette ambiguïté *. La figure 54 donne les courbes d'analyses thermomagnétiques effectuées sur nos carbures extraits après revenu à 400°C. Au chauffage (cycle 1) nous obtenons un point de Curie unique. La température de Curie déterminée est de 242°C. Elle est intermédiaire entre celle de la cémentite (212°C) et celle du carbure de Hägg (256°C). D'autre part, la courbe est réversible car, au refroidissement, nous obtenons la même température de Curie.

Le chauffage du cycle 2 poursuivi jusqu'à 610°C a été effectué après un recuit de 5 heures à 350°C. La température de Curie est alors de 236°C.

Au cours du cycle 3 poursuivi jusqu'à 770°C, la température de Curie est à nouveau de 236°C. La température de Curie relevée sur le cycle 4 après chauffage jusqu'à 770°C est de 222°C. On a donc une nette évolution vers Fe_3C dont le point de Curie est de 212°C.

Les mesures ont été effectuées dans les laboratoires du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C.N.R.S. à Vitry-sur-Seine par Monsieur SENATEUR que nous tenons à remercier pour son obligeance.

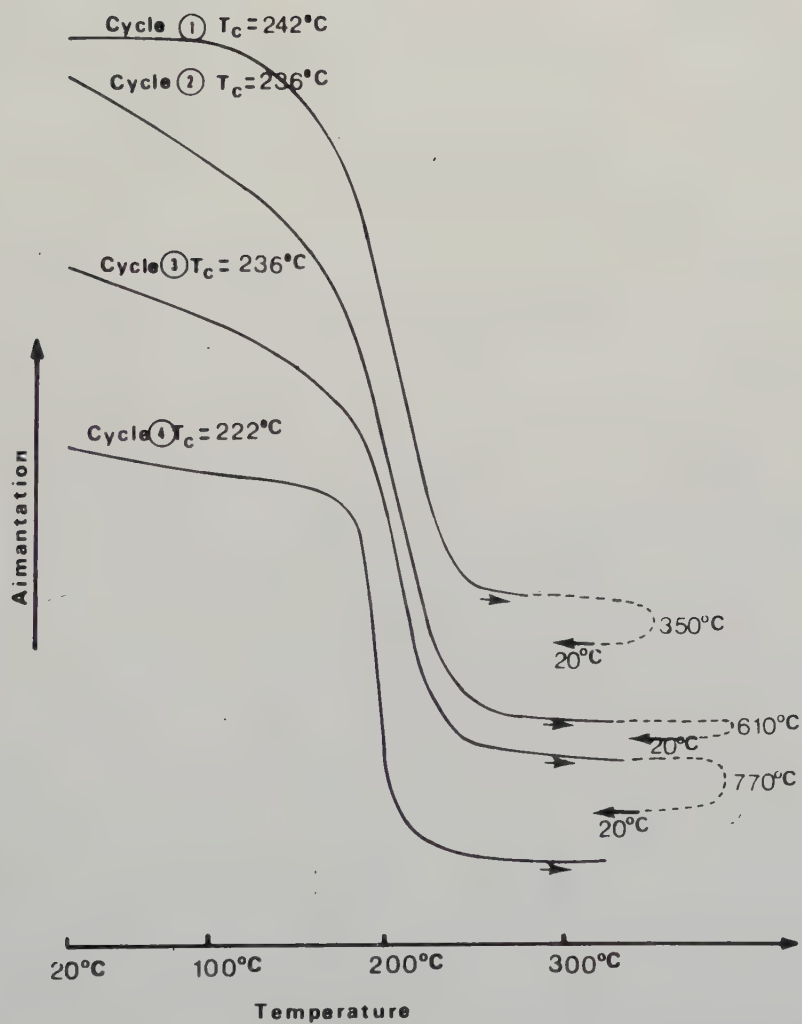


FIGURE 54

Etude thermomagnétique du carbure extrait après revenu à 400°C.

En conclusion, les carbures extraits après revenu à 400°C présentent une température de Curie unique de 242°C. Cette température s'abaisse par recuits successifs vers celle d'une cémentite normale. Il faut remarquer que cette évolution vers une cémentite normale exige un revenu jusqu'à 580°C seulement lorsque les carbures sont dans la matrice ferritique alors que lorsqu'ils sont isolés, la température de recuit doit atteindre 770°C. Nous pouvons expliquer ce fait. En effet, les carbures précipités à 400°C présentaient un excès de carbone par rapport à Fe_3C (entre Fe_3C et Fe_5C_2). L'évolution vers Fe_3C est beaucoup plus facile en présence du fer de la matrice qui se combine au carbone pour donner Fe_3C , alors qu'en l'absence de fer le carbone en excès doit précipiter sous forme de carbone graphitique.

Toutes ces expériences montrent que le carbure provenant de la décomposition du carbure γ présente une structure intermédiaire entre celle de la cémentite et celle du carbure de Hägg. Nous allons montrer comment une telle structure peut être réalisée par une distribution convenable de fautes de séquence.

γ - Explication de la structure du carbure précipité

Pour comprendre la structure de ce carbure nous allons nous baser sur les études théoriques des défauts dans la cémentite effectuées d'une part par Nishiyama et ses collaborateurs (60) et d'autre part par B Schmitt (61). Nous allons nous intéresser uniquement aux défauts plans (001) que nous avons précédemment observés par microscopie électronique.

La figure 55 A représente la projection de la structure de la cémentite sur le plan (100). Elle présente la structure de la cémentite sous la forme d'empilements de prismes dont les sommets sont occupés par les atomes de fer et contiennent un atome de carbone.

Les figures 55B, 55C et 55D montrent la formation de trois types de fautes de séquence (001). Ces différentes fautes peuvent se décrire comme l'ont montré Nishiyama (60) et surtout B. Schmitt (61) par des déplacements relatifs $\vec{f}$ de deux nappes voisines :

$$\text{Faute a : } \vec{f} = -0,277 \vec{b} + 0,055 \vec{c}$$

$$\text{Faute b : } \vec{f} = 0,277 \vec{b} + 0,315 \vec{c}$$

$$\text{Faute c : } \vec{f} = -0,5 \vec{a} - 0,134 \vec{b} - 0,130 \vec{c}$$

Il est intéressant de connaître les variations de la teneur en carbone que peuvent provoquer ces différentes fautes de séquence.

Faute a : La formule reste Fe_3C quelle que soit la densité des fautes de séquence.

Faute b : L'apparition de ce type de défaut conduit à un enrichissement en carbone important. Ainsi une faute tous les 5 prismes conduit à la formule $\text{Fe}_{2,6}\text{C}$ et une faute tous les deux à la formule Fe_2C .

Faute c : Ce type de défaut conduit également à un enrichissement en carbone. Une faute tous les 5 prismes donne la formule $\text{Fe}_{2,8}\text{C}$ et une faute tous les deux prismes la formule $\text{Fe}_{2,5}\text{C}$.

Un autre point intéressant est de déterminer les modifications de l'entourage des atomes de fer situés au niveau de la faute de séquence. En effet ce facteur joue un rôle très important en spectrométrie Mössbauer. L'influence prépondérante revient aux carbones premiers voisins. Le tableau ci-après indique le nombre de ces voisins.

La faute a pourrait faire apparaître des nouveaux sites mais qui ne seraient différenciés de ceux de la cémentite que par les distances fer-fer.

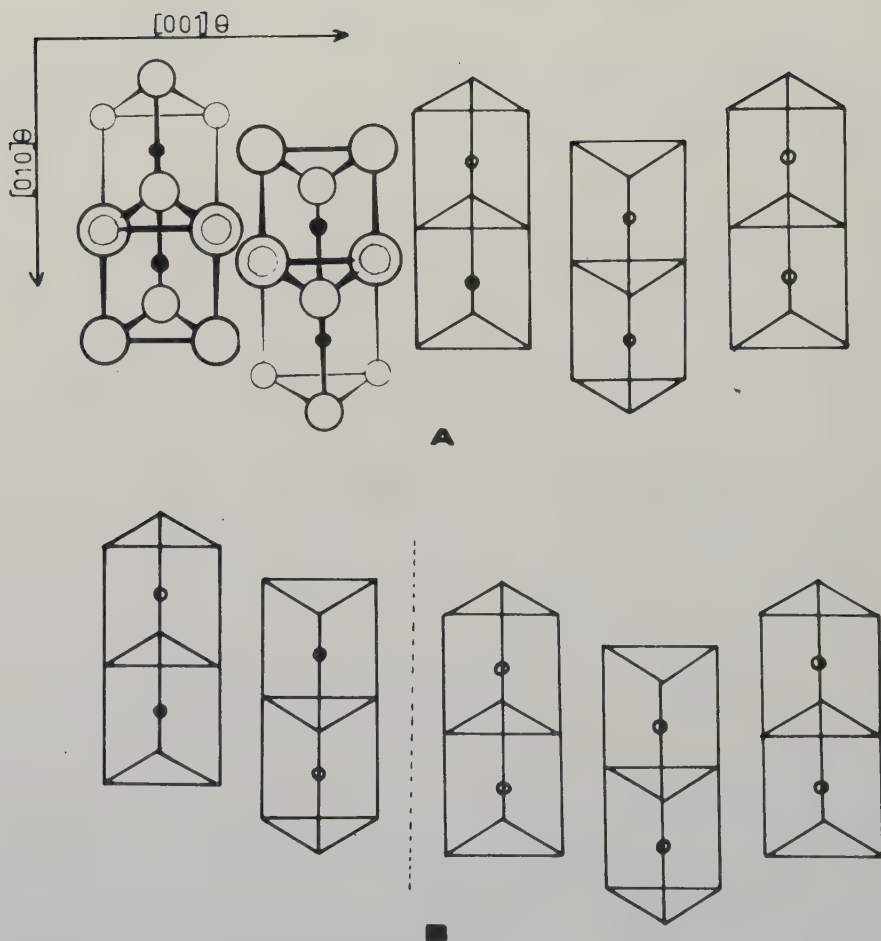
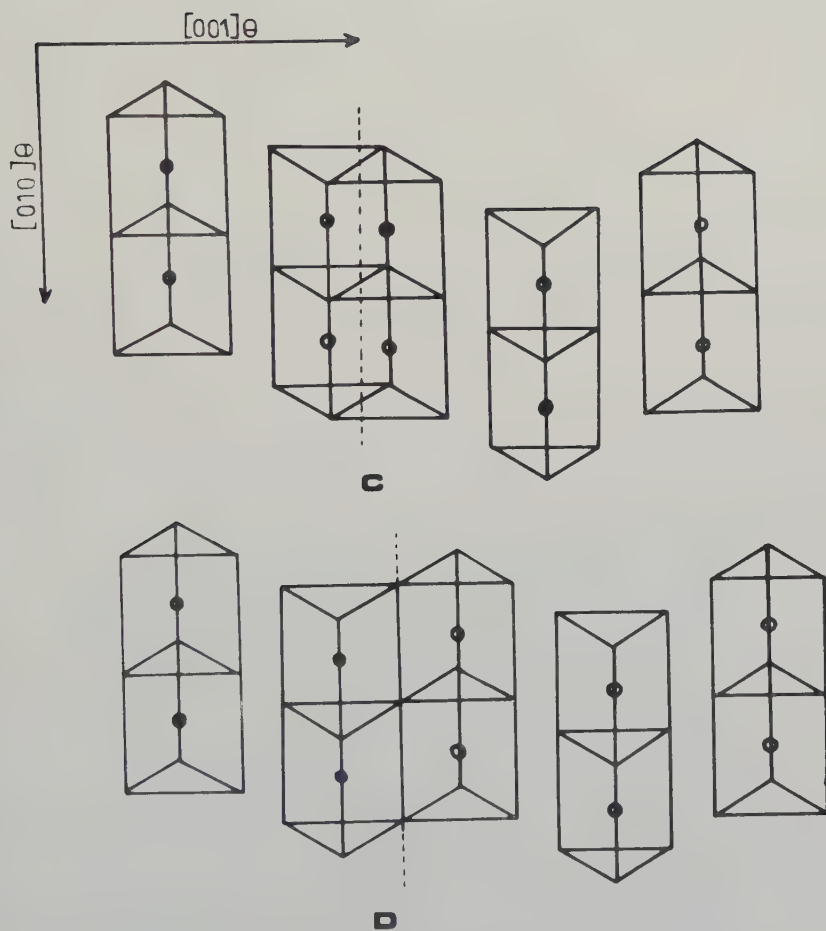


FIGURE 55

Projection de la structure de la cémentite sur le plan $(100)_\theta$.

A - sans faute de séquence

B - avec une faute de séquence de type a



C - avec une faute de séquence de type b
 D - avec une faute de séquence de type c

	Fe_3C sans faute	Fe_3C avec faute a	Fe_3C avec faute b	Fe_3C avec faute c	Fe_5C_2 sans faute
Nombre de carbones pre- miers voisins du fer	2 3	2 3	3 4	2 3 4	2 3 4

La faute b fait apparaître par contre deux sites dont le nombre d'atomes de carbone premiers voisins est 3 ou 4.

La faute c est la plus intéressante dans notre cas. En effet ce type de faute amène au niveau de la faute de séquence un empilement de prismes pratiquement identique à celui que l'on rencontre dans le carbure de Hägg. Si la fréquence des fautes de séquence est d'une pour deux prismes, la structure obtenue est celle du carbure de Hägg avec de très légères variations dans les positions d'atomes (61). Nous pouvons donc nous attendre à ce que ce type de faute fasse apparaître des raies Mössbauer très proches de celles que l'on rencontre dans le carbure de Hägg. C'est bien ce que nous avons relevé dans les spectres effectués sur le carbure extrait après revenu à 400°C.

En conclusion, la structure de base est bien celle de la cémentite. Son réseau contient un grand nombre de fautes de séquence (001) du type c que nous venons de définir. On a donc finalement une structure "mixte" dans laquelle l'ordre d'empilement des prismes est localement soit celui de la cémentite soit celui du carbure de Hägg. C'est ce qui explique la température de Curie unique et intermédiaire entre celles de ces deux structures.

Nous ne pouvons cependant pas exclure totalement la présence des deux autres types de fautes du fait que nous ne connaissons pas les caractéristiques Mössbauer des atomes de fer situés au niveau de ces fautes.

Mais la faute $\underline{c}$ paraît devoir se former de préférence puisqu'elle définit une structure pratiquement identique à celle du carbure de Hägg qui possède, lorsqu'il est obtenu par synthèse, une stabilité maximale précisément dans le domaine de températures dont nous nous occupons ici.

3 - Relations d'orientation $\text{Fe}_\alpha - \text{Fe}_3\text{C}$

Malgré les difficultés que nous avons rencontrées pour obtenir des clichés corrects de la cémentite formée au cours de la transformation du carbure $\underline{c}$, nous avons pu déterminer la relation d'orientation qui existe entre la ferrite et la cémentite $\underline{\theta}$. Nous n'avons trouvé qu'un seul type de relation, celle de Bagariatsky (66) qui peut s'écrire : $(211)_\alpha // (001)_\theta$, $(0\bar{1}1)_\alpha // (100)_\theta$ et $(\bar{1}11)_\alpha // (010)_\theta$. En général, surtout au début de la formation de la cémentite, il n'y a qu'une seule famille de précipité dans une lentille de martensite. Le cliché de la figure 56 satisfait à la relation de Bagariatsky.

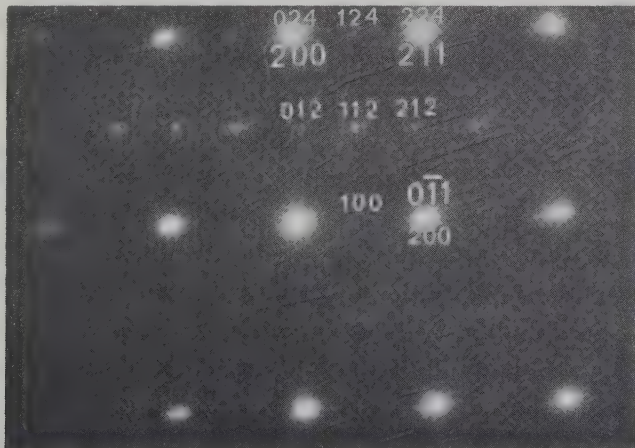


FIGURE 56

Microdiffraction des électrons

Cémentite : axe de zone $[02\bar{1}]$

Ferrite : axe de zone $[011]$

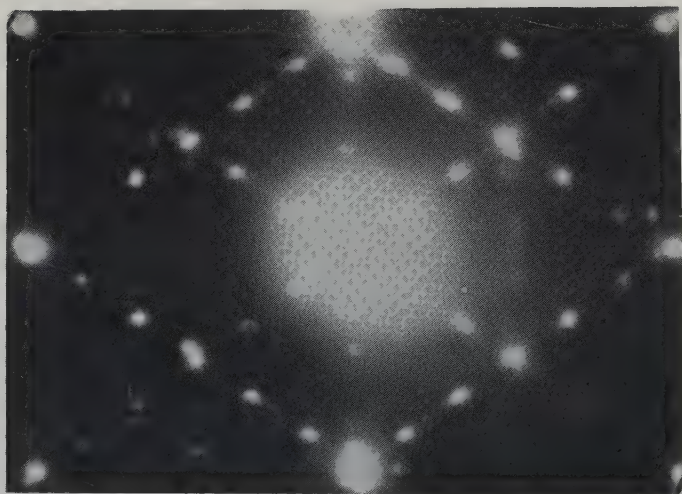
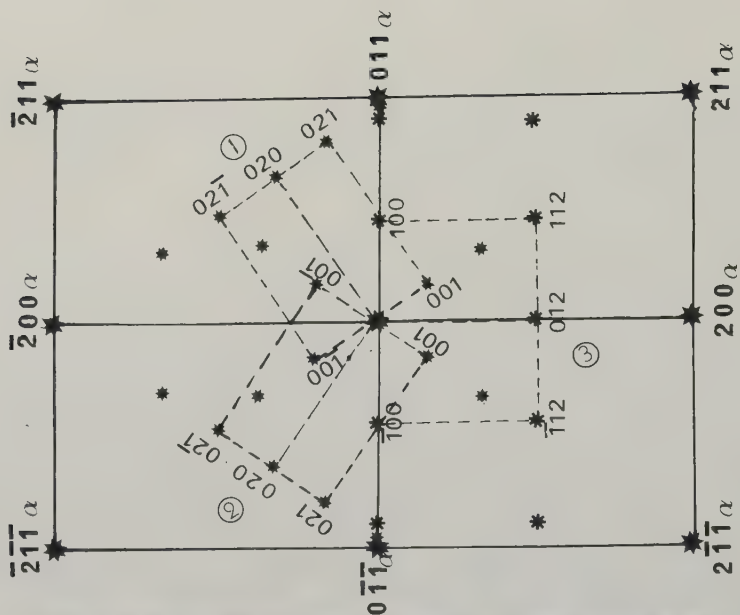


FIGURE 57

Microdiffraction des électrons

Cémentite : trois familles de précipités

1 : axe de zone $[100]$

2 : axe de zone $[100]$

3 : axe de zone $[0\bar{2}1]$

Ferrite : axe de zone $[0\bar{1}1]$

Le cliché de *la figure 57* montre un cas, extrêmement rare où il y a trois familles de précipités dans une même demi-lentille de marten-site. Nous l'avons obtenu après revenu à 524°C alors que la cémentite était déjà coalescée. Le dessin de *la figure 57* montre comment nous avons indiqué ce cliché. L'axe de zone de la ferrite est $[0\bar{1}1]$, ceux de la cémentite sont pour la famille de précipités 1 : $[100]_{\theta}$, pour la famille de précipités 2 : $[100]_{\theta}$ et pour la famille de précipités 3 : $[0\bar{2}1]_{\theta}$. Les trois familles de particules de cémentite obéissent à une relation d'orientation du type Bagariatsky et peuvent s'écrire :

Famille 1 : $(001)_{\theta} // (211)_{\alpha}$, $(100)_{\theta} // (0\bar{1}1)_{\alpha}$ et $(010)_{\theta} // (1\bar{1}\bar{1})_{\alpha}$

Famille 2 : $(001)_{\theta} // (2\bar{1}\bar{1})_{\alpha}$, $(100)_{\theta} // (0\bar{1}1)_{\alpha}$ et $(010)_{\theta} // (1\bar{1}\bar{1})_{\alpha}$

Famille 3 : $(001)_{\theta} // (21\bar{1})_{\alpha}$, $(100)_{\theta} // (011)_{\alpha}$ et $(010)_{\theta} // (1\bar{1}1)_{\alpha}$

Entre les familles de précipités 1 et 2, il y a les relations d'orientation suivantes :

$(100)_{\theta_1}$ et $(100)_{\theta_2}$ sont parallèles

$(001)_{\theta_1}$ et $(001)_{\theta_2}$ font un angle de $70^{\circ}53'$

$(010)_{\theta_1}$ et $(010)_{\theta_2}$ font un angle de $70^{\circ}53'$

et entre la famille de précipités 3 et les familles 1 et 2 :

$(100)_{\theta_3}$ et $(100)_{\theta_1}$ font un angle de 90°

$(001)_{\theta_3}$ et $(001)_{\theta_1}$ font un angle de $48^{\circ}19'$

$(010)_{\theta_3}$ et $(010)_{\theta_1}$ font un angle de $70^{\circ}53'$

$(100)_{\theta_3}$ et $(100)_{\theta_2}$ font un angle de 90°

$(001)_{\theta_3}$ et $(001)_{\theta_2}$ font un angle de $48^{\circ}19'$

$(011)_{\theta_3}$ et $(010)_{\theta_2}$ font un angle de $109^{\circ}07'$

4 - Relations d'orientation carbure ϵ - Fe_3C

Nous ne sommes pas parvenu à obtenir simultanément, dans la même lentille de martensite, du carbure ϵ non transformé et de la cémentite. Dans une même lentille de martensite, la transformation du carbure ϵ est très rapide. Par dilatométrie nous obtenons un intervalle de température d'environ 100°C pour la décomposition du carbure ϵ . Cet étalement résulte d'un effet statistique : la proportion de carbure ϵ présent dans l'échantillon diminue pendant que la proportion de cémentite augmente. L'avancement de la réaction se fait par décompositions successives de tout le carbure ϵ précipité dans les différentes lentilles de martensite. La cinétique de décomposition obtenue par la dilatométrie est la cinétique globale qui résulte de la superposition des cinétiques de décomposition rapide à des températures étalées dans un intervalle de température de 100°C . Chacune de ces températures est propre à une lentille de martensite. Ceci aboutit à ce que, pour des températures de revenu situées dans cet intervalle, l'échantillon est formé de lentilles juxtaposées dont les unes contiennent du carbure ϵ et les autres de la cémentite. Peu de lentilles contiennent à la fois du carbure ϵ et de la cémentite.

D'après ce que nous venons de voir, l'orientation relative entre le carbure ϵ et la cémentite ne peut être obtenue que par comparaison entre les relations expérimentales entre le fer α et le carbure ϵ d'une part et entre le fer α et la cémentite de l'autre. Cependant, la symétrie très élevée de la structure du fer α empêche la détermination de façon univoque de l'orientation carbure ϵ - cémentite par cette méthode.

En effet, nous devons faire intervenir également les analogies structurales entre le carbure ϵ et la cémentite. L'orientation que nous proposons peut s'écrire :

$$(\bar{1}\bar{1}.0)_\epsilon // (100)_\theta$$

$$(11.2)_\epsilon // (001)_\theta$$

$$(\bar{1}\bar{1}.4)_\epsilon // (010)_\theta$$

5 - Passage cristallographique carbure $\epsilon \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$

Comme nous venons de le voir, nous avons déterminé la nature du carbure formé au cours de la transformation du carbure $\underline{\epsilon}$ ainsi que la relation d'orientation entre ce carbure et la cémentite.

La formation de cémentite pourrait se produire soit par dissolution du carbure $\underline{\epsilon}$ dans la ferrite puis précipitation de cémentite, soit par transformation "directe" du carbure $\underline{\epsilon}$ en cémentite. La preuve irréfutable de la validité de l'un ou l'autre de ces processus n'a jamais pu être apportée. Pour notre part nous pensons que la cémentite se forme par transformation du carbure $\underline{\epsilon}$ sans dissolution de ce dernier car :

- la morphologie de la cémentite formée tout au début de la transformation est celle du carbure $\underline{\epsilon}$.
- par chauffage d'une lame mince directement dans le microscope électronique le carbure $\underline{\epsilon}$ se transforme in situ en cémentite.
- la décomposition du carbure $\underline{\epsilon}$ extrait et celle du carbure contenu dans l'échantillon massif se produisent de façon analogue. La température de décomposition et l'effet stabilisant du silicium sont les mêmes.

Nous proposons un schéma de passage cristallographique du carbure $\underline{\epsilon}$ à la cémentite qui minimise les mouvements d'atomes.

Les positions des atomes de fer dans les plans parallèles $(11.2)_{\epsilon}$ et $(001)_{\theta}$ sont très voisines. C'est ainsi que *la figure 58* montre la position des atomes de fer et de carbone dans les plans $(11.2)_{\epsilon}$ et $(001)_{\theta}$. L'empilement des atomes de fer dans deux plans successifs (11.2) du carbure $\underline{\epsilon}$ donne, avec des mouvements d'atomes minimes, un plan "zigzag" (001) de la cémentite.

La germination de la cémentite peut se faire facilement sur un plan $\{11.2\}$ du carbure $\underline{\epsilon}$. Cependant, la croissance de la cémentite hors de ces plans se fait difficilement car, rapidement, le mouvement des atomes devient très important. Petch (67) a émis l'hypothèse qu'un maillage hétérogène sur $(11.2)_{\underline{\epsilon}}$ dans la direction $[\bar{1}\bar{1}.1]$ permettrait d'obtenir la structure de la cémentite. Nous n'avons pas observé ce maillage qui est par ailleurs très rare dans les structures hexagonales compactes

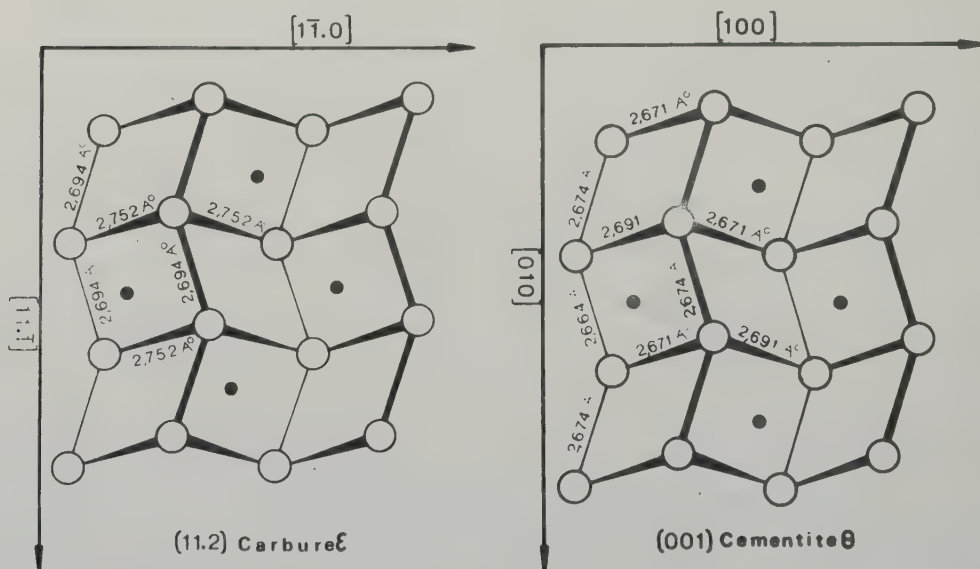


FIGURE 58

Empilement des atomes dans le plan $(11.2)_{\underline{\epsilon}}$ et dans le plan $(001)_{\theta}$.

Le processus de croissance de la cémentite dans la direction perpendiculaire au plan $(001)_{\theta}$ que nous envisageons est exposé dans les dessins de la figure 59. Il fait intervenir les fautes de séquence que nous avons mises en évidence. Nous avons projeté sur le plan $(1\bar{1}.0)_{\underline{\epsilon}}$ et sur le plan $(00)_{\theta}$ les positions des atomes de fer dans la structure du carbure $\underline{\epsilon}$ d'une part, dans celle de la cémentite de l'autre. Les plans $(1\bar{1}.0)_{\underline{\epsilon}}$ et $(00)_{\theta}$ sont bien parallèles

comme l'exige la relation d'orientation que nous avons établie expérimentalement et perpendiculaires aux plans $(11.2)_{\epsilon}$ et $(001)_{\theta}$.

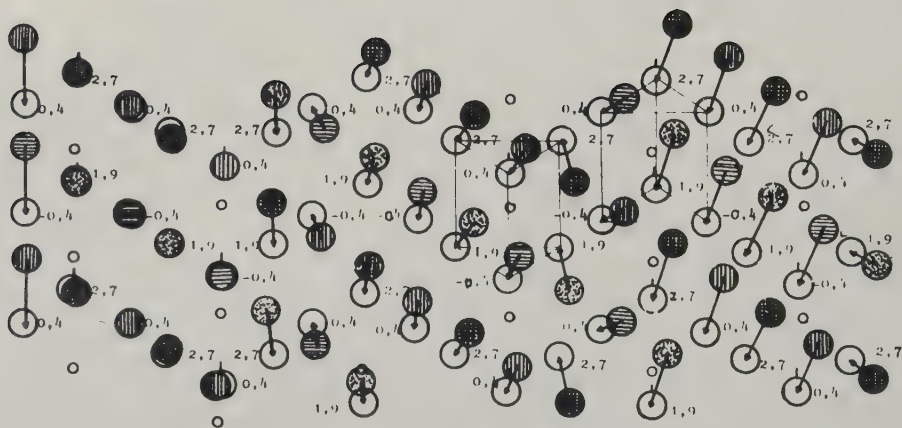
Sur la figure A, où la cémentite formée à partir du carbure $\underline{\epsilon}$ ne présente pas de fautes de séquence (001), la coïncidence entre la position des atomes de fer dans les deux structures est très bonne pour 4 empilements d'atomes. Elle nécessite des mouvements d'atomes peu importants sur environ 8 empilements mais, plus loin, les mouvements d'atomes deviennent très importants. Ce sont ces différences de position très importantes des atomes dans les deux structures qui peuvent être accomodées par la formation de fautes de séquence.

Sur la figure B nous avons fait intervenir une faute de séquence de type a définie précédemment. Cette faute intervient au niveau du pointillé vertical. Cette faute de séquence rétablit très bien la coïncidence entre la position des atomes de fer dans les deux structures.

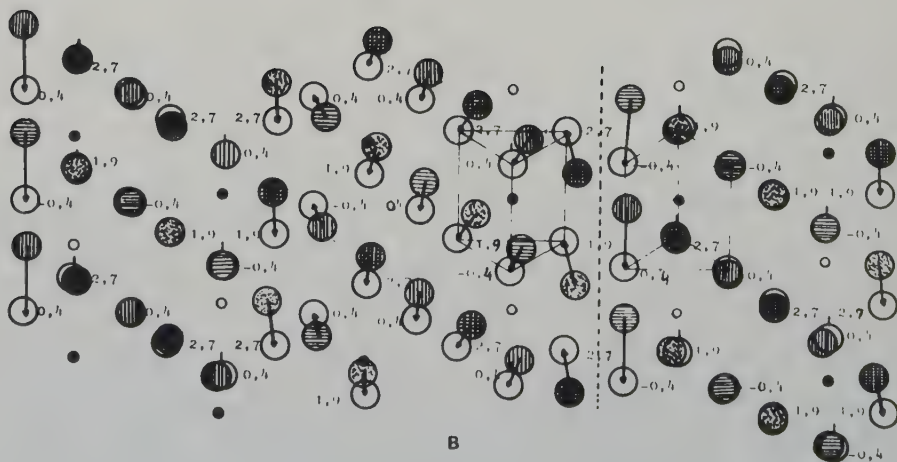
Sur la figure C nous avons fait intervenir une faute de séquence du type c qui établit localement un empilement d'atomes identique à celui que l'on rencontre dans le carbure de Hägg. Ce type de faute permet également de rétablir la coïncidence des positions d'atomes de fer dans le carbure $\underline{\epsilon}$ et la cémentite.

La formation de fautes de séquence (001) de types a ou c facilite donc le passage cristallographique de la structure du carbure $\underline{\epsilon}$ à celle de la cémentite $\underline{\theta}$ dans la direction perpendiculaire aux plans $(11.2)_{\epsilon}$ et $(001)_{\theta}$.

Cependant, ce passage $\epsilon \rightarrow \theta$ nécessite un départ de carbone puisque la teneur pondérale en carbone est d'environ 8,3 % pour le carbure $\underline{\epsilon}$ et 6,67 % pour la cémentite. Le passage $\epsilon \rightarrow \theta$ nécessite donc soit une diffusion du carbone vers la ferrite soit un important écart à la stoechiométrie pour la cémentite formée. Le problème est donc de savoir si cet ajustement de la teneur en carbone se fait avant la transformation c'est-à-dire en structure $\underline{\epsilon}$



A



B

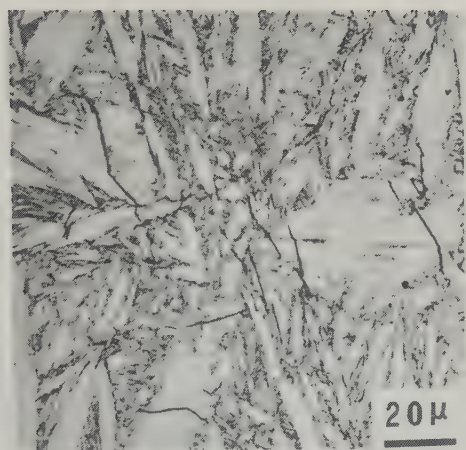
pendant ou après, c'est-à-dire en structure cémentite. Or, la transformation en cémentite fautée est très rapide alors que l'évolution vers une cémentite normale ne peut se faire que si l'on chauffe jusqu'à 580°C. Cette cémentite fautée perd progressivement son carbone qui diffuse vers la ferrite pour former une nouvelle cémentite. Seules les fautes de type c sont compatibles avec ce mécanisme puisque les fautes de type a impliquent une conservation de la teneur en carbone.

Nous signalons que Duggin (68) a proposé un mécanisme de passage $\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow \theta$ qui s'appliquerait aux films minces de carbures. Le processus qu'il propose nécessite des déplacements atomiques importants lors du passage $\epsilon \rightarrow \chi$ et des déplacements en sens inverse lors du passage $\chi \rightarrow \theta$.

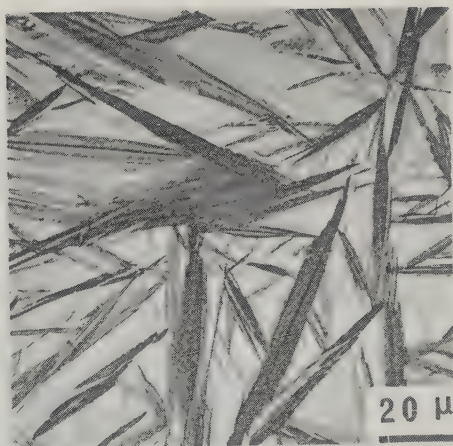
II - GRAPHITISATION DE L'ALLIAGE A 1,42 % DE CARBONE ET 3,2 % DE SILICIUM (69).

Un revenu à une température comprise entre 400 et 700°C a pour effet de faire graphitiser les alliages fer-carbone contenant plus de 1 % de silicium. L'accélération de la graphitisation par une trempe et un revenu préalables, a été mis en évidence d'abord par Schwartz (70), puis par Pomey (71). Benabderrazik (72) a pu faire une étude quantitative de ces phénomènes. Dans ces études, l'influence accélératrice de la trempe et du revenu est attribuée à la formation de germes de graphite au cours de la transformation des différents carbures de revenu ($\epsilon \rightarrow \chi$ et $\chi \rightarrow \theta$). Nous nous sommes attaché surtout à étudier l'influence sur la graphitisation de la vitesse de refroidissement et des défauts créés au cours de la transformation martensitique.

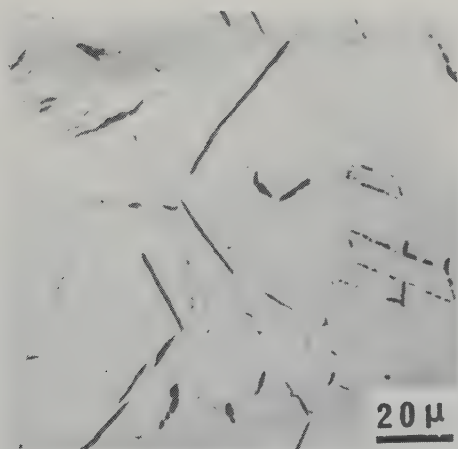
L'influence de la vitesse de refroidissement dans le domaine de la transformation martensitique est mise en évidence de la manière suivante. Des échantillons de l'alliage à 1,42 % de carbone et 3,2 % de silicium, de 6 mm² de section, sont austénitisés sous vide pendant 20 minutes à 1130°C. Les uns (traitement A) sont trempés dans l'eau à 20°C, ce qui correspond à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 200°C/s dans le domaine de la transformation



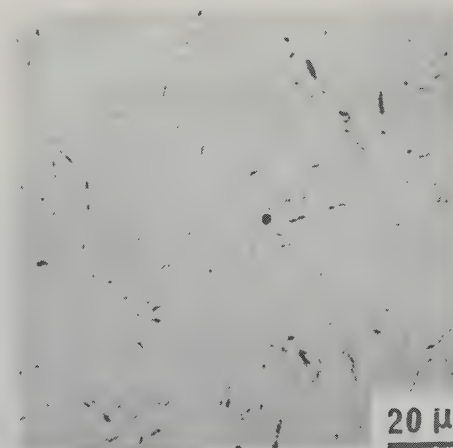
a



b



c



d

FIGURE 60

Micrographies optiques (Fe - 1,42 % C - 3,2 % Si)

- a) *Traitement A (1130°C → eau à 20°C) Attaque au nital à 4 %
Les microtatures apparaissent en noir*
- b) *Traitement B (1130°C → alliage Wood à 160°C puis refroidissement à la vitesse
de 1°C/mm jusqu'à 20°C)
Attaque au nital à 4 %. Aiguilles de martensite ayant subi un "self tempering" plus
ou moins important.*
- c) *Traitement A + graphitisation à 502°C pendant 23 heures.
Sans attaque. Lamelles de graphite en noir*
- d) *Traitement B + graphitisation à 502°C pendant 23 heures. Sans attaque. Nodules de
graphite en noir.*

martensitique. Les autres (traitement B) sont trempés dans un bain d'alliage de Wood maintenu à la température de 160°C un peu supérieure à la température M_s qui, pour notre alliage est de 155°C. Nous les refroidissons depuis cette température jusqu'à 20°C à la vitesse de 1°C/mn.

Le premier traitement donne une structure martensitique non revenue (*figure 60a*), le second une structure partiellement revenue par "self tempering" (*figure 60b*). Le traitement A produit un grand nombre de microtapures (*figure 60 a*) alors que le traitement B n'en donne pratiquement pas (*figure 60b*). Nous mettons ainsi en évidence l'influence de la vitesse de refroidissement pendant la transformation martensitique sur les contraintes emmagasinées par le métal. Après un traitement de graphitisation de 23 heures à 502°C, l'échantillon ayant subi le traitement A présente du graphite lamellaire qui apparaît dans les microtapures (*figure 60 c*) alors que l'échantillon ayant subi le traitement B est caractérisé par une fine répartition de graphite nodulaire (*figure 60 d*).

La micrographie optique de la *figure 61* et la micrographie électronique sur réplique d'extraction (*figure 62*) sont particulièrement éloquentes. Elles montrent bien que le début de la graphitisation a lieu dans les microtapures autour desquelles les carbures se sont décomposés. Sur la micrographie optique, la lentille de martensite est cisailée par des lamelles de graphite entourées d'auréoles de ferrite exemptes de carbures puisque non attaquées. On observe également sur la micrographie électronique un appauvrissement progressif en carbures extraits par la réplique au fur et à mesure que l'on se rapproche de la lamelle de graphite.

D'autre part, les dilatométries différentielles (*figure 63*) en température croissant à la vitesse de 300°C/h effectuées sur les échantillons A et B montrent clairement que l'expansion due à la graphitisation se produit à plus basse température pour l'échantillon ayant subi un refroidissement rapide.



FIGURE 61

Micrographie optique.

Traitement A + graphitisation à 550°C pendant 1 heure.

Début de graphitisation. Lamelles de graphite cisillant une lentille de martensite et auréoles de ferrite autour du graphite

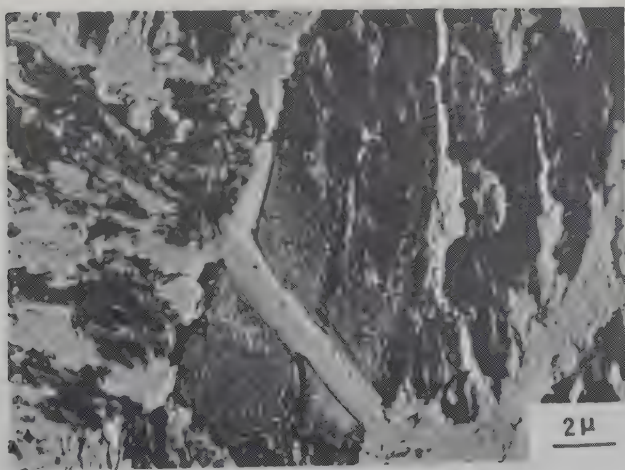


FIGURE 62

Réplique d'extraction.

Traitement A + graphitisation à 550°C pendant 1 heure.

La zone entourant le graphite est appauvrie en carbures.

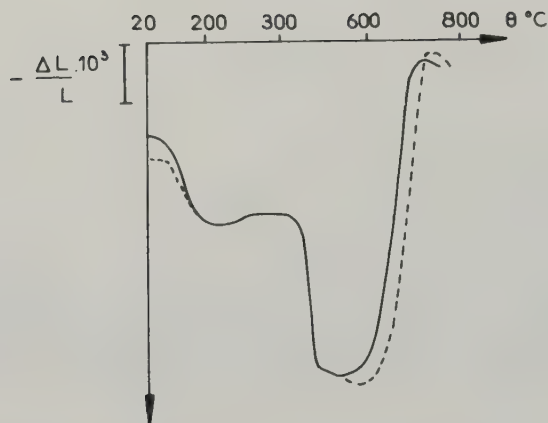


FIGURE 63

Courbes d'analyse thermodilatométrique différentielle en température croissante ($v_c = 300^\circ\text{C/h}$) sur :

————— Traitement A - - - - - Traitement B

Le décalage observé entre les températures de début de graphitisation est de 50°C . La contraction, due à la précipitation du carbure ϵ est moins importante pour l'échantillon B que pour l'échantillon A. Cela s'explique parfaitement par le fait qu'une faible quantité de carbure ϵ a déjà précipité par "self tempering" au cours du refroidissement très lent dans le domaine de la transformation martensitique ($M_s = 155^\circ\text{C}$).

Les dilatométries isothermes (*figure 64*) effectuées à 502°C présentent également cette différence. Pour l'alliage ayant subi le traitement A, la graphitisation débute sans période d'incubation, alors que pour l'alliage B la durée de la période d'incubation est de quatre heures.

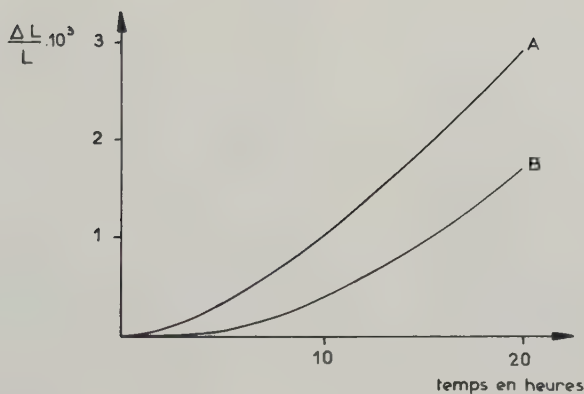


FIGURE 64

Courbes d'analyse thermodilatométrique isotherme effectuées à 502°C

Expansion due à la graphitisation

A : Traitement A

B : Traitement B

Les microtapures servent donc de lieu de germination à la graphitisation qui se produit immédiatement après la transformation du carbure $\underline{\epsilon}$. Les germes créés au cours de cette transformation (71) (72) ne sont actifs qu'à une température supérieure et donnent du graphite sous la forme de petits nodules.

Les énergies d'activation mesurées pour la germination et la croissance du graphite dans des alliages trempés (73) (74) permettent de penser que c'est l'autodiffusion du fer ou la diffusion du silicium qui contrôlent la cinétique de la graphitisation. Le dépôt de graphite sur les surfaces libres que constituent les microtapures s'inscrit parfaitement dans ce cadre. D'autre part, la graphitisation d'aciers hypereutectoïdes se traduit par un dépôt de graphite en surface (75).

III - ETUDE DE L'EVOLUTION DES CARBURES PAR CHAUFFAGE DANS LE MICROSCOPE

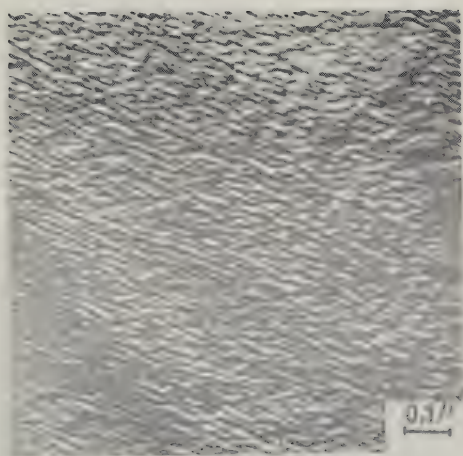
ELECTRONIQUE.

L'examen in situ au microscope électronique de la lame mince en cours de chauffage permet de suivre les transformations dans le métal. Cependant, les expériences sont limitées par l'oxydation et la décarburation de l'échantillon dans le microscope. D'autre part, l'application des résultats obtenus sur un échantillon d'épaisseur inférieure à 1000 Å à ce qui se passe dans l'échantillon massif est peut être délicate.

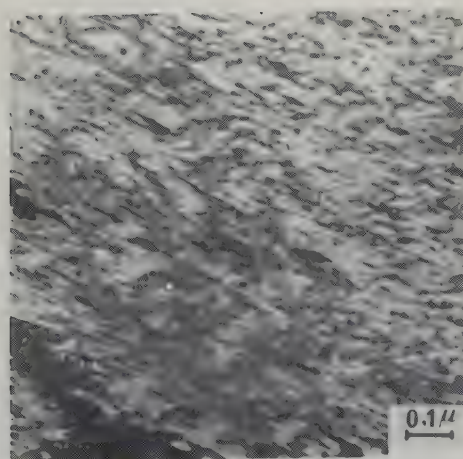
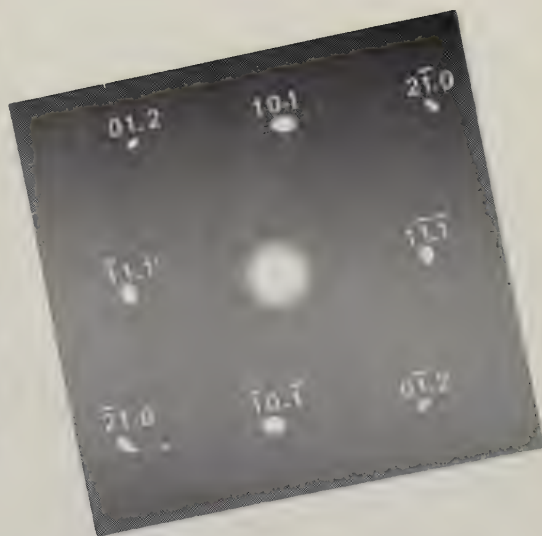
1 - Alliage fer-carbone-silicium à 1,75 % C et 0,54 % Si.

Nous sommes parvenu à observer directement dans le microscope électronique la transformation du carbure $\underline{\epsilon}$ en cémentite. L'échantillon de départ, est une lame mince préparée à partir d'un échantillon massif trempé dans l'eau à 20°C puis revenu à 300°C. Dans ce cas, la martensite est déjà décomposée et le carbure $\underline{\epsilon}$ précipité. La figure 65 montre les micrographies et les clichés de microdiffraction des électrons que nous avons obtenus pour les différentes températures de chauffage. Sur la figure 65 a, nous avons la morphologie du carbure $\underline{\epsilon}$ et le cliché de diffraction correspondant à une coupe perpendiculaire à (12.1) $_{\underline{\epsilon}}$. Ce cliché est obtenu après chauffage à 200°C, température inférieure au revenu subi par l'échantillon massif de départ.

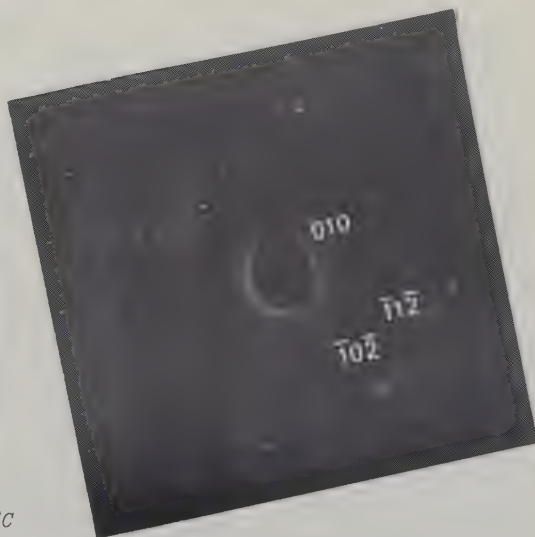
La figure 65 b montre, qu'après chauffage à 426°C, le carbure $\underline{\epsilon}$ s'est transformé : le cliché de diffraction est celui de la cémentite et correspond à une coupe perpendiculaire à (20 $\bar{1}$) $_{\theta}$. La cémentite ainsi formée a conservé la morphologie du carbure $\underline{\epsilon}$ qui lui a donné naissance : la direction de croissance est la même ; la taille des particules est du même ordre de grandeur. Au cours du chauffage, la transformation $\underline{\epsilon} \rightarrow \theta$ se fait très rapidement. Comme dans les échantillons compacts nous n'avons pas pu obtenir à la fois du carbure $\underline{\epsilon}$ et de la cémentite dans une même lentille de martensite.

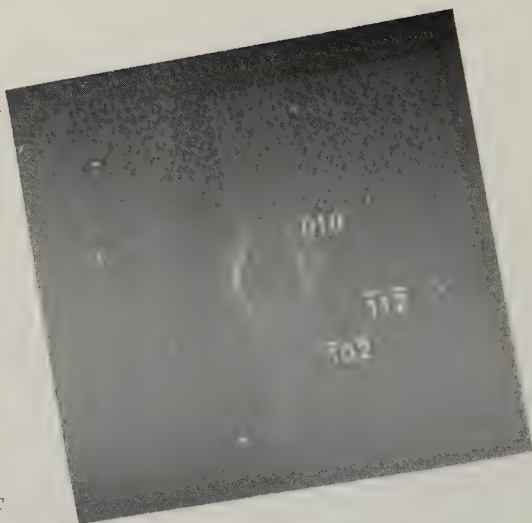
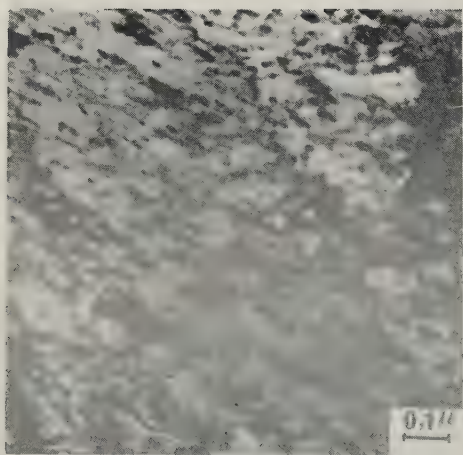


a
Temps : 0 Température : 200°C

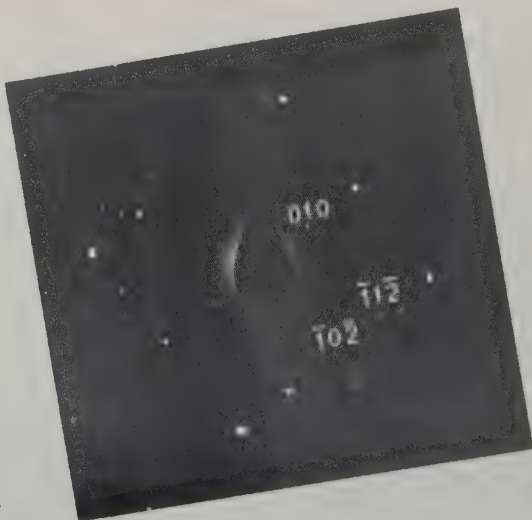
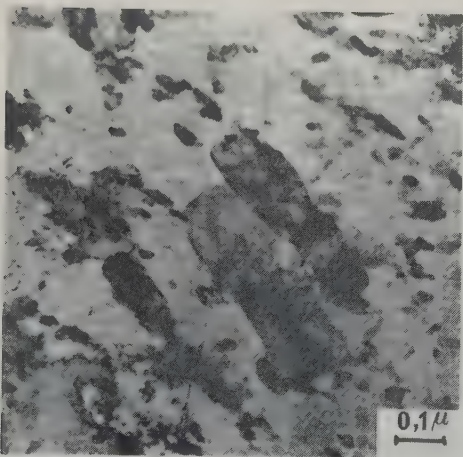


Temps : 26 minutes b Température 426°C





Temps : 45 minutes **C** Température 490°C



Temps : 65 minutes **d** Température 600°C

FIGURE 65

Transformation du carbure ϵ au cours du chauffage dans le microscope électronique
(Fe - 1,75 % C - 0,54 % Si)

Pour les chauffages à température plus élevée, 490°C (*figure 65 c*) et 600°C (*figure 65 d*), nous observons un grossissement des particules de cémentite avec conservation à la fois de la direction de précipitation et de l'orientation cristallographique. Les clichés de diffraction des électrons restent les mêmes pendant cette coalescence mais les taches de diffraction deviennent plus intenses et plus nettes.

Cette observation directe de la transformation du carbure $\underline{\epsilon}$ permet d'étayer la thèse que le carbure $\underline{\epsilon}$ donne de la cémentite par transformation "in situ". Cependant, sa croissance s'effectue partiellement dans la ferrite par diffusion du carbone.

2 - Alliage fer-carbone-silicium à 1,42 % C et 3,2 % Si.

Nous avons également pu suivre "in situ" dans le microscope électronique les transformations qui se produisent au cours du revenu d'un alliage riche en silicium.

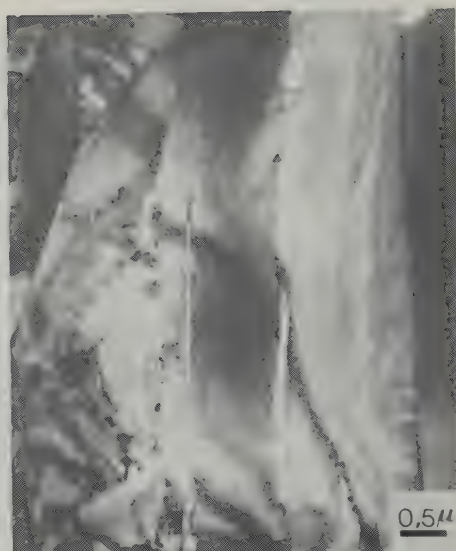
La *figure 66* montre les différentes étapes observées au cours du chauffage d'une lame mince prélevée dans un échantillon massif trempé dans l'eau à 20°C puis revenu à 238°C.

La *micrographie 66 a*, obtenue avant chauffage dans le microscope montre deux lentilles de martensite contenant du carbure $\underline{\epsilon}$ formé au cours du revenu à 238°C de l'échantillon massif et une lentille de martensite formée très certainement au cours de l'amincissement (chapitre V.I.1). Dans ce dernier cas on n'observe pas de carbures ce qui permet de reconnaître cette martensite d'amincissement.

Après chauffage à 300°C (*micrographie 66 b*), les précipités de carbure $\underline{\epsilon}$ n'évoluent ni dans l'une ni dans l'autre des deux premières lentilles déjà revenues, alors qu'un précipité apparaît dans la lentille formée au cours de l'amincissement.



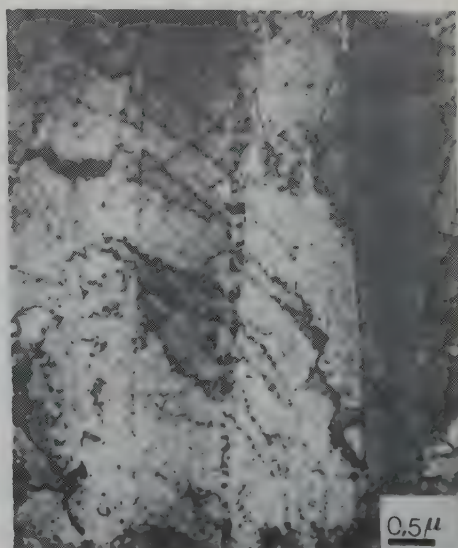
a



b



c



d

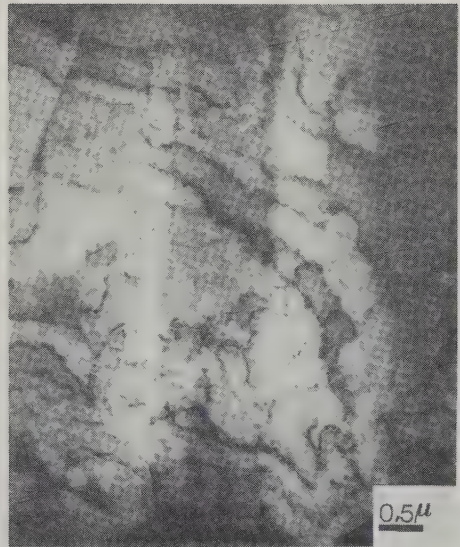
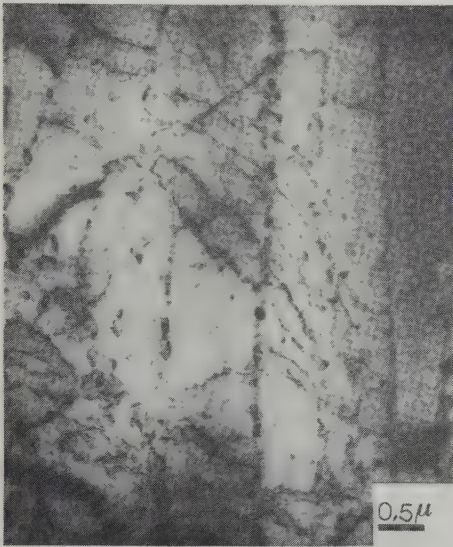


FIGURE 66

e

f

Transformation du carbure ϵ et graphitisation au cours du chauffage dans le microscope électronique (Fe - 1,42 % C - 3,2 % Si)

- | | |
|----------------------|----------------|
| a) Avant chauffage | temps = 0 |
| b) Chauffage à 300°C | " = 5 minutes |
| c) Chauffage à 410°C | " = 10 minutes |
| d) Chauffage à 514°C | " = 12 minutes |
| e) Chauffage à 560°C | " = 20 minutes |
| f) Chauffage à 560°C | " = 25 minutes |

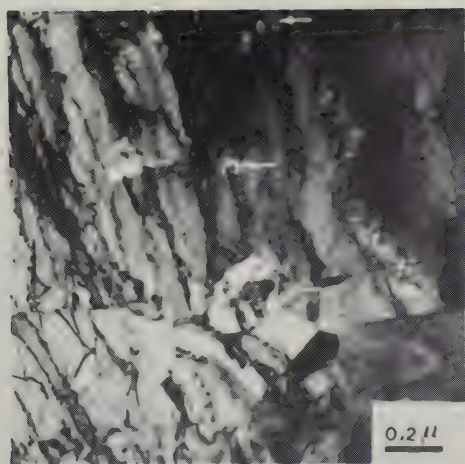
Après chauffage à 410°C (*micrographie 66 c*), le carbure ϵ s'est transformé dans les trois lentilles et à 514°C (*micrographie 66 d*), la cémentite commence à coalescer.

A 560°C, de petits nodules de graphite (en clair) se sont formés dans les deux lentilles préexistantes (*micrographie 66 e*) alors que dans la lentille formée au cours de l'amincissement, la cémentite a seulement mais très fortement coalescé sous la forme de petits nodules foncés. En continuant le chauffage à 560°C (*micrographie 66 f*) la graphitisation s'accroît dans la martensite formée à l'état massif alors que dans la martensite d'amincissement les carbures sont détruits par oxydation par les gaz résiduels contenus dans l'enceinte du microscope : la décarburation est nettement plus rapide que la graphitisation dans ce dernier cas.

Cette expérience montre comment la proximité d'une surface libre modifie le processus des transformations. En effet, dans une lame ultra-mince le graphite se trouve sous la forme de nodules répartis dans toute la lentille de martensite alors que dans un échantillon massif, il serait surtout formé de lamelles localisées aux joints martensite-austénite et dans les microtapures (chapitre IV.II).

Le carbure ϵ contenu dans l'échantillon massif revenu à 238°C est mis en relief au cours de la dissolution électrolytique ce qui explique son aptitude à la graphitisation plus grande que celle de celui qui s'est formé in situ dans le microscope électronique.

Les figures 67 a, b, c démontrent que les petites particules claires résultant de la décomposition de la cémentite sont bien du graphite : leur identification par microdiffraction des électrons (*figure 67 a*) et leur observation en fond sombre de Bragg sur la réflexion 002 (*figure 67 b*) ne laissent aucun doute à ce sujet.



a



b



c

FIGURE 67

Identification des particules de graphite formées au cours du chauffage

a) Champ clair

b) Champ sombre

c) Cliché de microdiffraction des électrons

Nous n'avons pratiquement observé aucune croissance du graphite au cours du chauffage au-delà de 560°C. Une étude statistique nous a montré que les particules de graphite ont un diamètre moyen compris entre 1000 et 3000 Å ce qui est précisément l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la lame mince.

Il faut noter que la manipulation que nous avons ainsi réalisée est très délicate. L'oxydation de la lame dans l'atmosphère résiduelle du microscope et sa déformation par dilatation et par variation de volume au cours des transformations rend l'observation très délicate.

CHAPITRE V

DECOMPOSITION DE L'AUSTENITE RESIDUELLE

L'austénite résiduelle est un constituant important des structures trempées. En général, son effet est néfaste sur les propriétés mécaniques et il est important de l'éliminer complètement.

Le mécanisme de décomposition de l'austénite résiduelle est très différent pour les alliages à faible teneur en silicium ($\sim 0,5\%$) et pour les alliages à forte teneur en silicium ($\sim 3\%$). Aussi avons-nous étudié séparément ces deux types d'alliages.

I - ALLIAGE A 1,75 % C et 0,54 % Si CONTENANT 60 % D'AUSTENITE RESIDUELLE

Par microscopie électronique sur lames minces, nous avons pu suivre les différentes étapes de la décomposition de l'austénite résiduelle. Par dilatométrie, diffraction des rayons X et microscopie optique (chapitre II), nous avons déjà situé son domaine de décomposition entre 250 et 330°C.

1 - Austénite résiduelle brute de trempe

L'austénite résiduelle est présente en grandes proportions, de l'ordre de 60 % dans l'échantillon trempé à 20°C. La micrographie électronique de *la figure 68* montre qu'elle renferme une grande densité de dislocations. Il faut signaler qu'il est difficile d'observer l'austénite résiduelle en lames minces,

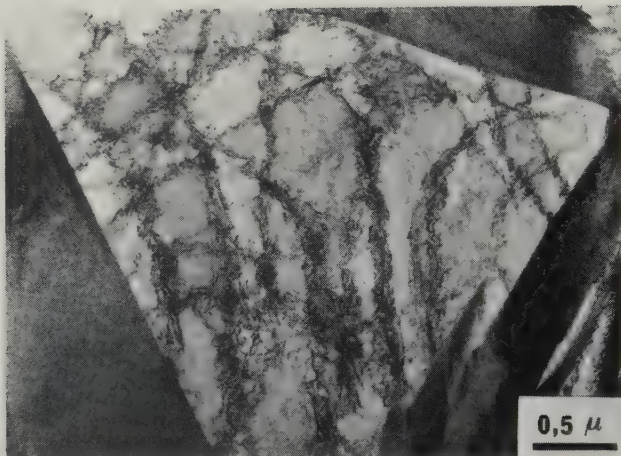


FIGURE 68

Micrographie électronique de l'austénite résiduelle brute de trempe.

car au cours de l'amincissement électrolytique, elle se transforme partiellement en martensite. Ceci provient sans doute du relâchement des contraintes qui se produit lorsque l'épaisseur de la lame devient inférieure à 1000 Å.

C'est la raison pour laquelle nous n'avons jamais observé d'austénite résiduelle dans les zones les plus minces de la lame. Ce fait apparaît plus nettement encore lorsque l'on a effectué un revenu préalable : la martensite formée au cours de la trempe de l'échantillon massif est revenue alors que celle qui s'est formée au cours de l'amincissement n'est pas revenue.

C'est ce que nous allons montrer maintenant.

2 - Décomposition de l'austénite résiduelle

a) - Austénite juste avant sa décomposition (revenu à 218°C)

Le traitement de revenu par chauffage jusqu'à 218°C, nous a permis de mettre en évidence que l'austénite ne commence pas à se décomposer à cette température. C'est ce que montre la micrographie 69. L'aspect micrographique de l'austénite reste le même. En particulier, elle contient toujours une forte densité de dislocations.

La micrographie 70 montre la martensite formée dans l'austénite résiduelle au cours de l'aminçissement électrolytique. Les deux lentilles de martensite ne contiennent pas de précipités. Cette micrographie doit être comparée à la micrographie de la figure 23 qui montre l'aspect d'une martensite brute

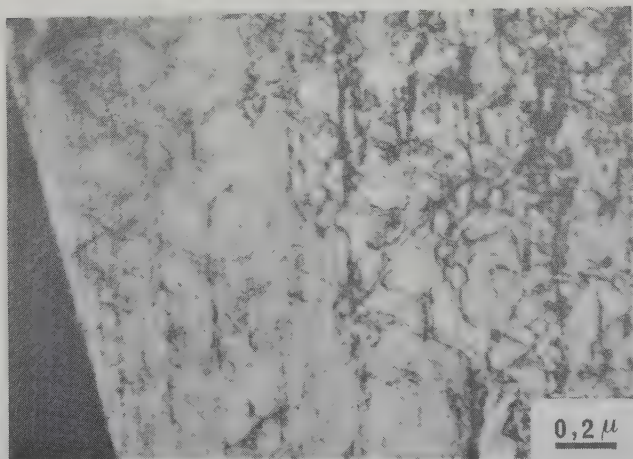


FIGURE 69

*Micrographie électronique de l'austénite résiduelle
après revenu à 218°C*



FIGURE 70

Micrographie électronique montrant la martensite formée dans l'austénite résiduelle au cours de l'amincissement électrolytique.

de trempe obtenue dans un échantillon massif. Nous pouvons affirmer que la martensite ne s'est pas formée au cours de la trempe car elle ne présente pas de précipité de carbure $\underline{\epsilon}$ de revenu à 218°C (figure 70). D'autre part, la microdiffraction donne un cliché analogue à celui de la martensite brute de trempe.

b) - Austénite résiduelle commençant à se décomposer (revenu à 282°C)

Le début de la décomposition de l'austénite résiduelle est difficile à saisir car la croissance des carbures est rapide. Une fois que la transformation d'une zone d'austénite résiduelle s'est amorcée elle se poursuit rapidement. La micrographie 71 montre ce début de transformation qui paraît s'amorcer sur une ancienne lentille de martensite.

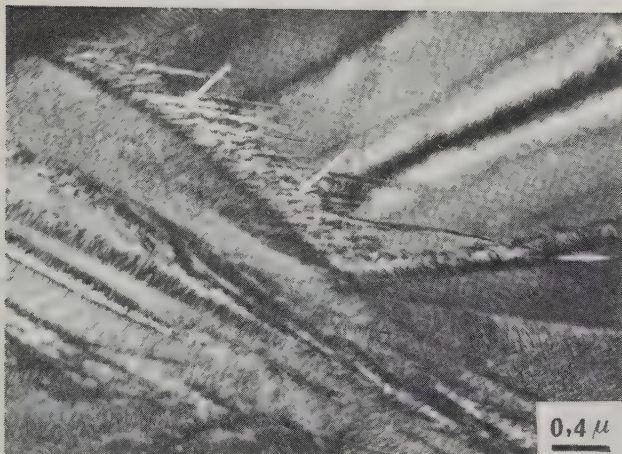


FIGURE 71

Micrographie électronique montrant le début de la transformation de l'austénite résiduelle (flèche blanche) après revenu à 282°C.

c) - Austénite résiduelle décomposée (revenus à 323, 335, 365, 410 et 524°C)

La morphologie de la précipitation est illustrée par les micrographies de la figure 72 obtenues après revenu à 335°C. La décomposition de l'austénite résiduelle est pratiquement terminée. On voit sur ces micrographies, obtenues à faible grossissement, la nette différence entre le carbure e précipité dans les lentilles de martensite et le carbure qui s'est formé dans l'austénite résiduelle. Tout d'abord la différence de taille est très nette : le carbure précipité dans l'austénite résiduelle est trois à quatre fois plus gros. D'autre part, ce carbure se présente sous la forme de fines lamelles

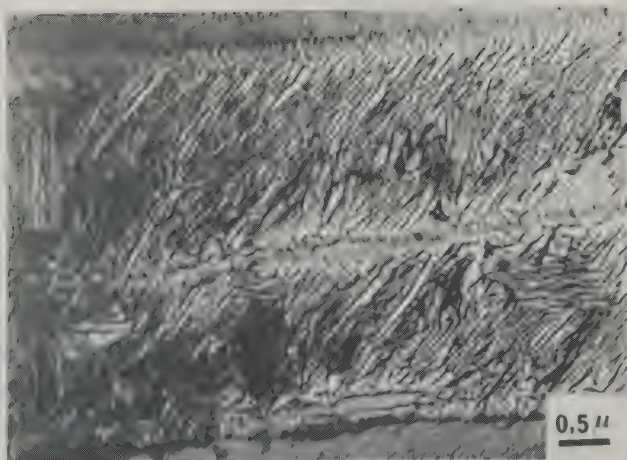


FIGURE 72

*Micrographies électroniques
Morphologie de l'austénite résiduelle après revenu*

parallèles à l'intérieur des grains d'austénite et d'orientation quelconque au voisinage immédiat des lentilles de martensite.

Sur la micrographie 73, on observe en effet une ancienne lentille de martensite entourée de deux plages d'austénite résiduelle. Sur les bords de la lentille de martensite décomposée, il y a une précipitation intense de carbures que nous n'observions pas lorsque seule la martensite était décomposée (figure 30). Ces carbures se forment donc dans l'austénite à partir de l'interface martensite-austénite. Cette observation est d'ailleurs tout à fait générale puisqu'elle résulte d'une centaine d'examen.

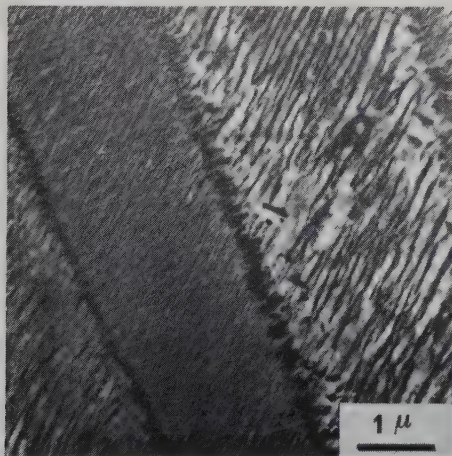


FIGURE 73

Micrographie électronique

Renforcement de la précipitation le long d'une ancienne lentille de martensite (après revenu à 335°C)

Les micrographies de la figure 74 montrent qu'entre 365 et 458°C, la morphologie générale des carbures formés dans l'austénite a peu évolué. Dans cet intervalle de température, le carbure ϵ précipité dans la martensite s'est transformé en cémentite.

d) - Nature du carbure précipité au cours de la décomposition de l'austénite résiduelle

Par microdiffraction des électrons localisée dans les plages d'austénite, nous n'avons obtenu que des clichés de diffraction de cémentite. Contrairement à ce qui est observé dans le cas de la décomposition bainitique (1) (41), le carbure précipité dans les conditions de revenu que nous avons utilisées est toujours de la cémentite. Ceci peut paraître paradoxal car l'austénite se transforme à une température inférieure à celle de la transformation du carbure ϵ

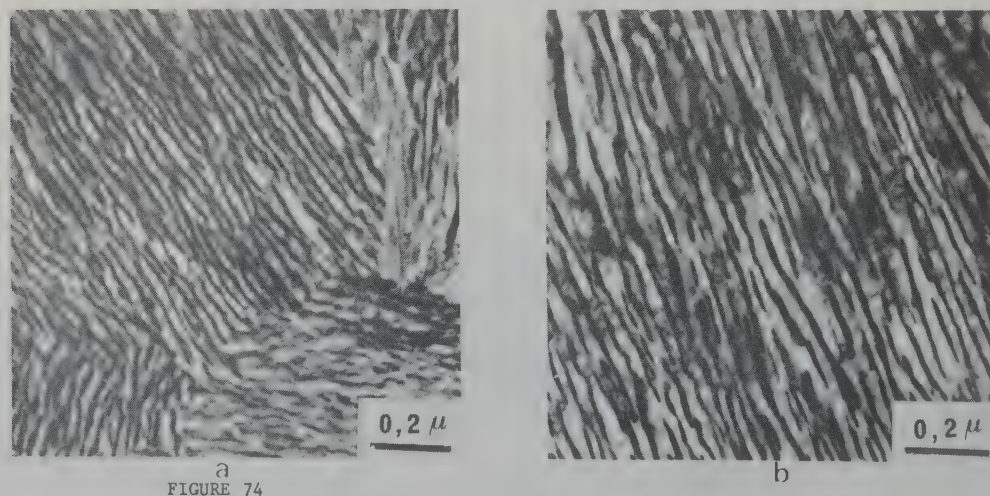


FIGURE 74

Micrographies électroniques, Austénite résiduelle décomposée :

a) après revenu à 365°C

b) après revenu à 458°C

précipité dans la martensite. Cependant, il pourrait exister un décalage entre la température de formation du carbure $\underline{\epsilon}$ à partir de l'austénite, et sa température de décomposition lorsqu'il a été formé dans la martensite à plus basse température. Dans notre cas, les températures de décomposition de l'austénite résiduelle et de transformation du carbure $\underline{\epsilon}$ sont très voisines, ce qui explique que nous n'avons observé que de la cémentite. Ceci est d'ailleurs encore plus net dans le cas de l'alliage sans silicium (chapitre II, II) où la décomposition de l'austénite résiduelle et la transformation du carbure $\underline{\epsilon}$ se produisent sensiblement à la même température.

Nous ne pouvons cependant pas exclure complètement l'hypothèse d'une formation transitoire et fugitive du carbure $\underline{\epsilon}$ dans l'austénite. Cependant, même si ce carbure était formé dans l'austénite résiduelle, il se transformerait en cémentite bien avant la décomposition du carbure $\underline{\epsilon}$ formé dans la martensite.

Le cliché de diffraction de la figure 75 a été obtenu sur

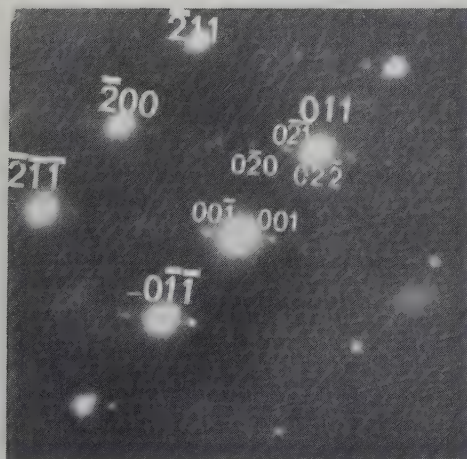


FIGURE 75

Microdiffraction des électrons sur l'austénite résiduelle transformée par revenu à 335°C

Cémentite : axe de zone $[100]_{\theta}$

Ferrite : axe de zone $[0\bar{1}1]_{\alpha}$ (indices en gros caractères)

l'austénite résiduelle décomposée par un revenu jusqu'à 335°C. Sur ce cliché nous avons à la fois la ferrite (zone d'axe $[0\bar{1}1]_{\alpha}$) et la cémentite θ (zone d'axe $[100]_{\theta}$).

L'orientation relative $Fe_{\alpha} - Fe_3C$ que nous avons déterminée obéit à la relation de Bagariatsky (66). D'autre part, nous avons déterminé que les plaquettes de cémentite sont minces dans la direction $[001]$ mais présentent beaucoup moins de défauts plan (001) que la cémentite précipitée à partir du carbure $\underline{c}$ de la martensite. Leur origine n'est très probablement pas la même : il ne se formerait pas de carbure $\underline{c}$ intermédiaire.

3 - Transformation martensitique dans l'austénite résiduelle après revenu à basse température

En étudiant notre alliage contenant 60 % d'austénite résiduelle par dilatométrie, nous avons mis en évidence au cours du refroidissement suivant un revenu entre 200 et 300°C une expansion qui se produit près de la température ambiante. Or, l'échantillon avait déjà été maintenu à 20°C après sa trempe.

La figure 76 montre les courbes que nous avons obtenues à 208°C, c'est-à-dire lorsque la précipitation du carbure $\underline{c}$ dans la martensite est terminée, au refroidissement, il se produit, dès 50°C, une expansion assez forte. Après chauffage à 290°C, l'austénite résiduelle a commencé à se décomposer. Cependant, au refroidissement, il se reproduit une nouvelle expansion mais cette fois à température plus basse, vers 30°C. Un troisième chauffage jusqu'à 376°C produit la décomposition complète de l'austénite résiduelle et un début de transformation du carbure $\underline{c}$. Au refroidissement de l'échantillon, qui est composé de ferrite et de carbures, il ne se produit plus d'expansion. Cette expansion observée à basse température est donc liée à une transformation dans l'austénite résiduelle.

Ce phénomène déjà signalé par Chévenard et Portevin (76) ne semble plus avoir fait depuis l'objet ni d'études ni de commentaires. Cette anomalie

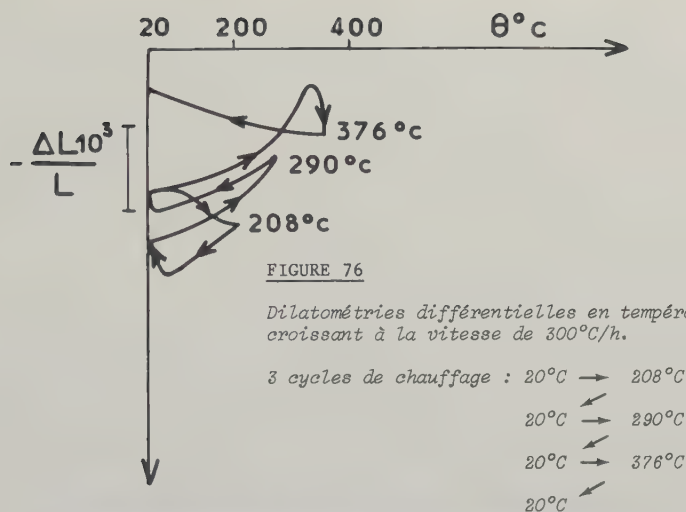


FIGURE 77

Micrographie optique

En gris clair : austénite résiduelle

En gris foncé : martensite revenue

En blanc : martensite formée au refroidissement après revenu à 200°C

Empreinte de microdureté dans chacune de ces phases

nous semble cependant importante car son existence est en opposition nette avec ce que certains auteurs disent des phénomènes de stabilisation de l'austénite résiduelle au cours d'un vieillissement à température inférieure à 200°C (77) (78).

L'expansion se produit à une température inférieure à 60°C qui est précisément la température M_s de notre alliage. Elle ne peut donc être due qu'à une transformation martensitique de l'austénite résiduelle.

La micrographie optique de la figure 77 montre la structure obtenue après un revenu à 200°C suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante. A côté de la martensite revenue classique et de l'austénite résiduelle, il existe des aiguilles blanches plus ou moins bien définies qui ont une morphologie tout à fait analogue à celle de la martensite brute de trempe (figure 10a). Les trois empreintes de microdureté que nous avons effectuées sur ces trois constituants montrent que les aiguilles de martensite revenue et les aiguilles blanches ont une dureté du même ordre de grandeur alors que l'austénite résiduelle a, comme il se doit, une dureté bien inférieure.

D'autre part, par diffraction des rayons X, nous avons mis nettement en évidence, dans ce type d'échantillon, l'apparition d'un doublet de la martensite identique à celui de la martensite brute de trempe.

En conclusion, après un revenu à basse température qui provoque la décomposition de la martensite, il se produit, dans l'alliage à 1,75 % C et 0,54 % Si trempé dans l'eau à 20°C, une transformation martensitique partielle de l'austénite résiduelle au cours du refroidissement jusqu'à la température ambiante. Une évolution de ce genre a été mise en évidence dans un alliage à 1,5 % C et 5 % Ni (79) (80)

Nous pensons que l'explication de ce phénomène doit être rapprochée de celle que nous avons déjà donnée pour la transformation martensitique qui se produit au cours de l'amincissement électrolytique. Le revenu provoque une forte

diminution de volume des aiguilles de martensite, donc une variation anisotrope de l'état de contrainte de l'austénite résiduelle. Or, comme l'arrêt de la transformation martensitique à une température donnée est dû aux contraintes provoquées dans l'austénite par la transformation martensitique elle-même, il est évident qu'en modifiant cet état de contrainte, on modifie la température de reprise de la transformation martensitique.

Une autre explication pourrait être la diminution du taux de carbone de l'austénite résiduelle qui entraînerait l'augmentation de la température M_s . Mais nous n'avons pas observé, par diffraction des rayons X, de diminution du paramètre de l'austénite, donc d'appauvrissement en carbone.

II - ALLIAGE A 1,42 % DE CARBONE ET 3,2 % DE SILICIUM

Le processus de décomposition de l'austénite résiduelle est très différent de celui que nous venons d'observer dans l'alliage à 0,54 % de silicium. Nous avons étudié par diffraction des rayons X et par microscopie électronique l'évolution de l'austénite résiduelle au cours du revenu.

Les températures de revenu que nous avons étudiées sont choisies à partir des anomalies relevées sur la courbe de dilatométrie (*figure 6*). Les températures de 20°C, 238°C et 250°C se situent avant l'expansion attribuée à la décomposition de l'austénite résiduelle, 300 et 320°C pendant cette expansion, 359 et 380°C sur le palier où aucun phénomène accompagné d'un changement de volume ne se produit, et enfin les températures de 450 et 480°C au cours desquelles se produit la contraction attribuée à la décomposition du carbure ϵ .

1 - Etude par diffraction des rayons X

Les échantillons sont soit trempés à l'eau à 20°C sans aucun revenu, soit revenus après trempe aux températures de 250, 380 ou 450°C. Pour ces quatre

échantillons nous avons étudié les déplacements des raies de l'austénite résiduelle.

Le tableau ci-joint met en évidence ces déplacements.

L'austénite résiduelle conserve la même teneur lorsque la température de revenu est inférieure à 250°C. Entre 250 et 380°C, elle s'enrichit en carbone d'environ 0,4 %. Ensuite la teneur en carbone ne varie plus jusqu'à sa décomposition qui est terminée à 450°C. Entre 250 et 380°C, l'intensité des raies de l'austénite a diminué, ce qui prouve que son enrichissement s'accompagne d'une transformation partielle. La phase précipitée, comme nous le verrons plus loin par microscopie électronique est de la ferrite sans carbures.

Nature du traitement	Indices des raies de l'austénite	θ angle de diffraction en degrés	a mesuré	a le plus probable	% en carbone sans tenir compte de l'influence de Si (82)	% en carbone en tenant compte de l'influence de Si (83)
Trempe eau 20°C	200	29,72	3,608	3,605	1,13	1,25
	220	44,60	3,604			
	311	55,38	3,603			
Revenu à 250°C	200	29,75	3,606	3,605	1,13	1,25
	220	44,60	3,604			
	311	55,33	3,605			
Revenu à 380°C	200	29,60	3,623	3,623	1,54	1,66
	220	44,33	3,621			
	311	54,95	3,625			
Revenu à 450°C	200 220 311	Plus d'austéni- te				

Cette première étape de la décomposition de l'austénite résiduelle entre 250 et 330°C est à rapprocher de la première étape de la transformation bainitique à 420°C observée par Pomey (1) et par Schissler et Métauer (81) sur des alliages analogues.

A 450°C, l'austénite résiduelle est entièrement décomposée. Cette décomposition se fait avec précipitation de carbures et doit être comparée à la deuxième étape de la transformation bainitique (1) (81).

2 - Etude par microscopie électronique

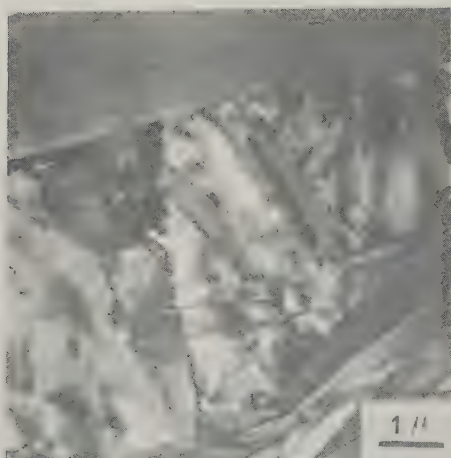
a) - Austénite résiduelle avant décomposition

La micrographie électronique 78 a, prise sur une lame revenue à 238°C, c'est-à-dire avant l'expansion dilatométrique, montre que la transformation de l'austénite résiduelle n'a pas encore débuté. On note une forte densité de dislocations dans cette austénite et la précipitation nette de carbure ϵ dans la martensite. Il faut signaler également que, dans cet alliage, l'austénite résiduelle est moins sujette à une transformation martensitique provoquée par l'amincissement électrolytique.

b) - Première étape de la décomposition de l'austénite résiduelle

Cette étape est mise en évidence par les revenus à 300, 320 et 359°C. Les micrographies 78 b, obtenues après revenu à 300°C, 78 c après revenu à 320°C et 78 d après revenu à 359°C montrent la précipitation de ferrite dans l'austénite résiduelle. Au cours de cette étape, on n'observe aucun carbure dans l'austénite résiduelle. D'autre part, nous n'avons mis en évidence aucune précipitation de carbures dans la ferrite. Ceci explique l'enrichissement en carbone de l'austénite : le carbone expulsé de la ferrite ne précipite pas sous forme de carbures mais repasse dans l'austénite. Ceci est dû à l'influence du silicium comme l'ont expliqué différents auteurs dans le cas de la bainite (1) (41).

Au début de la précipitation, la ferrite a une seule direction de croissance apparente (micrographies 78 b et 78 c) contrairement à ce qui est observé dans le cas de la bainite (41). Ceci est d'ailleurs mis nettement en



a



b



c



d

FIGURE 78

Micrographies électroniques

- a) après revenu à 250°C
- b) après revenu à 300°C
- c) après revenu à 350°C
- d) après revenu à 400°C

évidence sur la figure 79. Cela revient à dire qu'une seule des directions possibles de précipitation de la ferrite dans l'austénite est privilégiée, probablement sous l'action des contraintes exercées par l'environnement de martensite revenue. La présence de ces contraintes peut également expliquer l'accroissement de la vitesse de décomposition de l'austénite résiduelle par rapport à celle de la décomposition bainitique isotherme de l'austénite résiduelle à la même température.

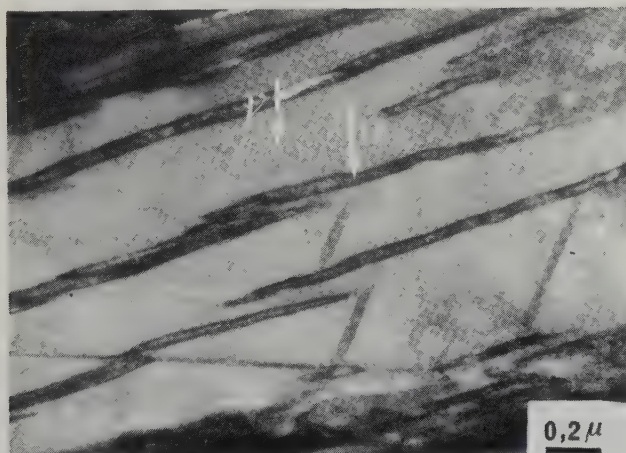


FIGURE 79

Micrographie électronique montrant la direction unique de la précipitation de la ferrite et l'absence de carbures dans l'austénite non transformée.

c) - Deuxième étape de la décomposition de l'austénite résiduelle

La micrographie 80 montre que les carbures précipités au cours de la deuxième étape du revenu de l'austénite ont une forme assez mal définie.

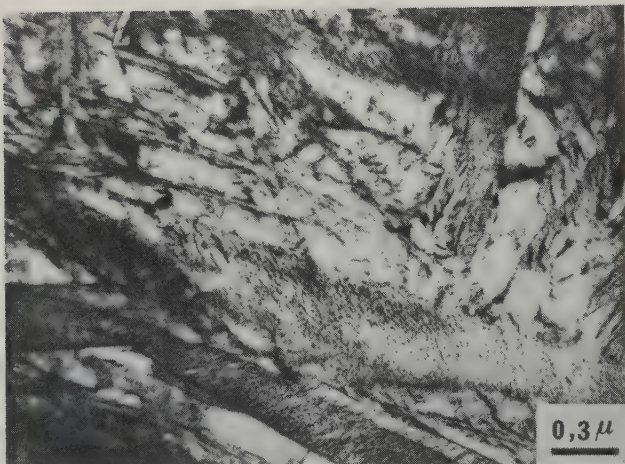


FIGURE 80

*Micrographie électronique après revenu à 450°C
Précipitation de carbures (en noir) le long de
la ferrite formée au cours de la première étape.*

Cependant, ils sont pratiquement localisés aux interfaces des lentilles de ferrite formées au cours de la première étape.

La finesse de la ferrite formée au cours de la première étape et la faible taille des zones d'austénite rendent très difficile l'obtention des clichés de microdiffraction des carbures précipités. Néanmoins, nous avons pu obtenir une dizaine de clichés de monocristaux d'un nouveau carbure qui n'est de toute évidence ni de la cémentite, ni du carbure ϵ .

Au cours de leur étude de la bainite formée à 420°C, Schissler et Métauer (41) ont déterminé, dans des conditions bien plus favorables, la maille

du carbure précipité à partir d'une austénite enrichie jusqu'à 2 % en carbone. Cette maille est orthorhombique avec comme paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 6,5 \text{ \AA} \\ b &= 7,7 \text{ \AA} \\ c &= 10,4 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La plupart de nos clichés s'interprètent dans cette maille malgré la précision assez faible de nos mesures de paramètres.

La figure 81 présente un cliché de ce type indicé dans la nouvelle maille orthorhombique.

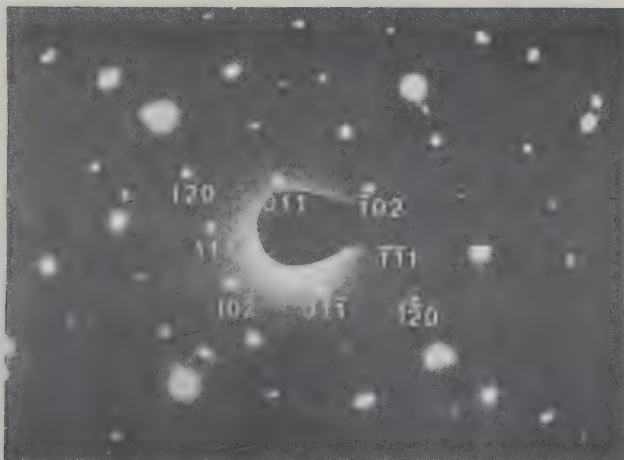


FIGURE 81

Microdiffraction des électrons sur le carbure précipité dans l'austénite résiduelle.

CONCLUSIONS

Par des méthodes d'étude telles que la dilatométrie différentielle, la microdureté, la diffraction des rayons X, la microscopie optique et la microscopie électronique sur répliques d'extraction, nous avons pu déterminer de façon précise les domaines de température où se produisent les différentes transformations de la martensite et de l'austénite résiduelle qui, comme on le sait, l'accompagnent pratiquement toujours.

D'autre part, nous avons pu étudier les cinétiques de ces différentes transformations par dilatométrie isotherme en profitant de l'influence stabilisante du silicium sur le carbure ϵ qui permet de séparer celles qui sont pratiquement superposées.

L'utilisation de la microscopie électronique sur lames minces ainsi que les études par spectrométrie Mössbauer nous ont permis d'établir les mécanismes des différentes transformations. Le tableau ci-joint résume les trois étapes du revenu de deux alliages fer-carbone-silicium pratiquement saturés en phase austénitique en carbone et en silicium et qui contiennent respectivement 0,54 % et 3,2 % de silicium.

Pour la première étape du revenu, nous avons mis en évidence la précipitation préférentielle du carbure ϵ sur les micromacles de la zone de "midrib" des lentilles de martensite et montré que, dans le reste des lentilles, la précipitation de carbures est pratiquement uniforme.

Schéma de la décomposition de structures martensitiques au cours du revenu à la vitesse de chauffage de 300°C/h. d'alliages fer-carbone-silicium à 0,54 % Si et à 3,2 % Si.

Alliage fer-carbone- silicium à 1,75 % C et 0,54 % Si	Première étape du revenu Décomposition de la martensite		Deuxième étape du revenu Décomposition de l'austénite résiduelle		Troisième étape du revenu Décomposition du carbure ε	
	20 - 100°C	100 - 200°C	250 - 330°C		300 - 400°C	400 - 700°C
MARTENSITE + AUSTENITE RESIDUELLE	Mise en amas du carbone et germination du carbure ε (6) rubans.	Croissance du carbure ε sous forme de fins rubans.	Décomposition de l'austénite rési- duelle en cémentite et ferrite		Transformation du carbure ε en fines pla- quettes de cé- mentite qui contiennent une forte den- sité de fautes de séquence (001)	Coales- cence de la cémenti- te
	Perte de tétra- gonalité de la martensite	Relations d'orientation α - ε			Relations d'orien- tation :	
		(011)α // (00.1)ε (1) [111]α // [01.0]ε	1ère étape de la décomposition de l'austénite ré- siduelle		α - θ	
		(011)α // (00.1)ε (2) [100]α // [11.0]ε	2ème étape de la décomposition de l'austénite rési- duelle		(211)α // (001)θ (011)α // (100)θ (111)α // (010)θ ε - θ (11.0)ε // (100)θ (11.2)ε // (001)θ (11.4)ε // (010)θ	
Alliage fer-carbone- silicium à 1,42 % C	20 - 100°C	100 - 200°C	250 - 320°C	430 - 450°C	430 - 500°C	500°C - 700°C
	Première étape du revenu Décomposition de la martensite	Deuxième étape du revenu Décomposition de l'austénite rési- duelle	Troisième étape du revenu Décomposition du carbure ε			

Le carbure $\underline{\epsilon}$ se trouve sous la forme de rubans de 3000 Å environ de longueur, 300 Å de largeur et 40 Å d'épaisseur. Ces rubans obéissent à l'une ou à l'autre des deux relations d'orientation mentionnées au tableau ci-joint. Leur direction de croissance par rapport à la ferrite est sensiblement $\langle 211 \rangle_{\alpha}$, ce qui est voisin de la direction $\langle 01.1 \rangle_{\epsilon}$ du carbure $\underline{\epsilon}$.

D'autre part, nous avons présenté un processus de passage cristallographique martensite α' $\rightarrow$ ferrite α + carbure ϵ qui implique une rotation d'environ 4° autour de la direction perpendiculaire au plan $(011)_{\alpha}$. Cette rotation est liée à la perte de tétragonalité de la martensite. Elle conduit aux relations d'orientation suivantes entre la martensite α' et le carbure $\underline{\epsilon}$:

$$(011)_{\alpha'} // (00.1)_{\epsilon} \text{ avec } [1\bar{1}1]_{\alpha'} // [10.0]_{\epsilon}.$$

Le comportement superparamagnétique en effet Mössbauer du carbure $\underline{\epsilon}$ précipité au cours du revenu de la martensite est dû à la faible taille des particules de carbure.

L'étude de la variation du profil des raies de la martensite nous a montré qu'au cours des premiers stades de sa décomposition, il y a formation d'un mélange de "martensite" pauvre en carbone et de martensite dont la teneur est voisine de celle de la martensite de départ. On n'observe pas une diminution continue de la teneur en carbone entre ces deux teneurs.

Au cours de la troisième étape du revenu, nous avons montré que la transformation du carbure $\underline{\epsilon}$ en cémentite $\underline{\theta}$ se fait "in situ", c'est-à-dire sans dissolution préalable du carbure $\underline{\epsilon}$.

Nous avons pu prendre position dans les nombreuses controverses sur la nature du carbure précipité au cours de la décomposition du carbure $\underline{\epsilon}$. Nous avons montré en effet par microscopie et microdiffraction électroniques, que ce carbure est de la cémentite présentant un grand nombre de fautes de séquence $(001)_{\theta}$.

La technique Mössbauer nous a permis d'établir que ces fautes de séquence (001) appartiennent au type c que nous avons défini ainsi : la faute introduit un déplacement relatif $\vec{f} = -0,5 \vec{a} - 0,134 \vec{b} - 0,130 \vec{c}$ de deux empilements de prismes de la cémentite. Ce type de défaut conduit, au niveau de la faute de séquence, à un empilement de prismes pratiquement identique à celui que l'on rencontre dans le carbure de Hägg (χ) de synthèse.

La température de Curie de ce carbure intermédiaire est 242°C. Elle est située entre 256°C point de Curie du carbure de Hägg et 212°C, point de Curie de la cémentite. Cette température de Curie tend vers celle de la cémentite lorsqu'on élève la température de revenu.

Ce carbure de revenu a une structure complexe qui, localement, dans une même particule, peut être celle de la cémentite ou celle du carbure de Hägg : ce fait explique d'ailleurs les deux types d'interprétations qui ont pu être données à ce jour.

Nous avons proposé un mécanisme de passage du carbure $\underline{\epsilon}$ à la cémentite qui fait intervenir la formation des fautes de séquence de type c que nous avons définies. La germination de la cémentite se ferait sur les plans $\{11.2\}_c$ qui donnent, sans déplacements atomiques importants, des plans (001)₀. La croissance de la cémentite perpendiculairement à ces plans est facilitée par la formation des fautes de séquence (001) de type c. Ces fautes permettent à la fois de rattraper les écarts entre les positions des atomes de fer dans les deux structures et d'intégrer le carbone en excès provenant du carbure $\underline{\epsilon}$, plus riche en carbone que la cémentite stoechiométrique.

Au cours du revenu à température élevée, la cémentite coalesce et ses fautes de séquence disparaissent progressivement.

Pour l'alliage riche en silicium, nous avons montré qu'au revenu, la graphitisation débute sur les microtapures formées au cours de la trempe.

Nous avons pu observer directement la transformation du carbure ϵ en cémentite en chauffant des lames minces dans le microscope électronique. La transformation, se fait alors rapidement et in situ. La coalescence de la cémentite à température plus élevée se fait avec conservation de l'orientation des particules formée à température plus basse. Pour l'alliage riche en silicium, nous avons pu suivre directement la graphitisation.

Le mécanisme de décomposition de l'austénite résiduelle au cours de la deuxième étape du revenu est différent suivant que l'alliage est riche ou pauvre en silicium.

- Alliage pauvre en silicium

La décomposition de l'austénite résiduelle est initiée à l'interface austénite-martensite avec précipitation de cémentite sous la forme de fines lamelles parallèles.

- Alliage riche en silicium

La décomposition se fait en deux étapes bien séparées. Elle est analogue à la transformation bainitique mais se produit à température beaucoup plus basse que celle-ci.

Première étape : précipitation de ferrite et enrichissement en carbone de l'austénite résiduelle

Deuxième étape : précipitation d'un carbure orthorhombique identique au nouveau carbure qu'on obtient au cours de la décomposition bainitique.

Ce dernier mécanisme est analogue à celui que Schissler (41) a analysé de façon détaillée dans son mémoire de thèse.

ANNEXE 1

METHODE DE CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION (84)

Pour les transformations que nous avons étudiées, la vitesse de réaction croît très rapidement avec la température. Par conséquent, l'intervalle de température étudié pour chaque transformation n'est pas trop grand et les réactions obéissent à l'équation d'Arrhénius : il existe une relation linéaire entre le logarithme de la vitesse initiale k de la réaction et l'inverse de la température absolue.

De cette façon, il est possible de définir une Energie d'Activation empirique Q par la formule $k = A \exp. - \frac{Q}{RT}$ où A est une constante appelée facteur de fréquence, R la constante de Boltzmann ramenée à un atome gramme et T la température absolue.

$$\text{On peut écrire :} \quad \text{Log } k = \text{Log } A - \frac{Q}{RT} \quad (1)$$

D'autre part la vitesse de réaction est :

$$\frac{dx}{dt} = k f(x) \quad (2)$$

En partant de ces relations, il y a plusieurs méthodes qui permettent le calcul de l'énergie d'activation.

Celle que nous avons utilisée permet de calculer Q pour différents taux d'avancement x de la réaction et ne nécessite pas l'explicitation de la fonction $f(x)$. Comme x et t sont liés par une relation, on prend x seul comme variable indépendante.

L'équation 2 s'écrit :

$$dt = k^{-1} f^{-1}(x) dx$$

Le temps nécessaire pour qu'une fraction déterminée $x = x_0$ se transforme est :

$$t_x = k^{-1} \int_0^x f^{-1}(x) dx$$

La réaction est étudiée pour plusieurs valeurs de la température, toutes les autres variables expérimentales étant maintenues constantes, et le temps t_x nécessaire pour atteindre le taux de transformation x est mesuré pour chaque température étudiée.

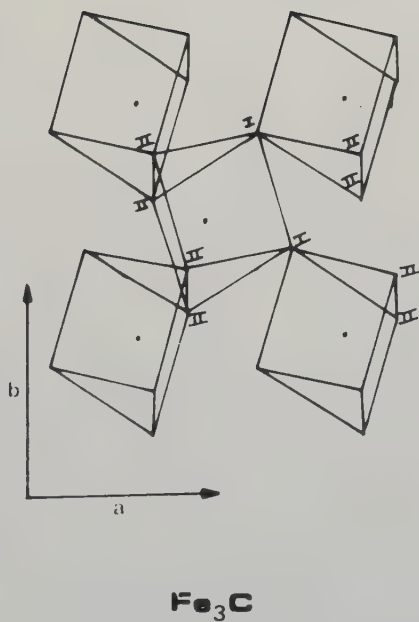
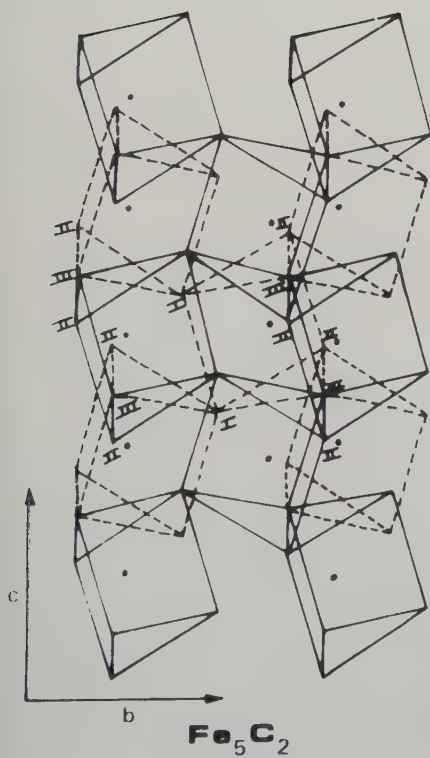
Lorsque la fonction $f(x)$ ne varie pas dans l'intervalle de température considérée, l'intégrale a une valeur numérique constante et t_x est proportionnel à k^{-1} , c'est-à-dire à $A^{-1} \exp. \frac{Q}{RT}$ et

$$\text{Log } t_x = \text{const.} - \text{Log } A + \frac{Q}{RT}$$

La courbe $\text{Log } t$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite si Q et A sont indépendants de la température. Sa pente est égale à $\frac{Q}{R}$. On répète ce calcul pour différentes valeurs du taux d'avancement de la réaction et l'on obtient ainsi la valeur de Q pour chacun de ces différents taux.

Si l'on obtient une valeur unique de Q , c'est que la réaction est isocinétique.

ANNEXE 2



Structure du carbure de Hägg (Fe_5C_2) obtenue par accolement de deux empilements de prismes de la cémentite (Fe_3C).

ANNEXE 3

DONNEES SUR LES CARBURES DE SYNTHESE (85)

CARBURE	Formule	Composition en poids	Réseau du fer		Atomes de carbone	
			Paramètres en A	$\frac{c}{a}$	Position	Distribution
	$Fe_{2-3}C$	6,67 à 9,68 % C	$a_o = 2,752$ $c_o = 4,353$	1,582	Site octaédrique	Ordonnée
	Système	Type	Paramètre	Groupe d'espace	Stabilité thermique	Température de Curie
	Hexagonal	ϵFe_3N	$a = \sqrt{3}a_o$ $c = c_o$	$P6_3 22, M=3$	$T < 370^\circ C$	> à sa température de décomposition

CARBURE DE .. HAGG	Formule	Composition en poids	Système	Type	Paramètres en A	M	Groupe d'espace
	Fe_5C_2	7,89 % C	Monoclinique	Pd_5C_2	$a = 11,56$ $b = 4,573$ $c = 5,058$ $\beta = 97^\circ 44'$	4	$C_{2/c}$
	Position des atomes de carbone		Stabilité thermique			Température de Curie	
	Interstices prismatiques		stable en-dessous de $500^\circ C$			$256 \pm 3^\circ C$	

CEMENTITE	Formule		Composition en poids	Système	Type	Paramètres en Å
	Fe_3C		6,67 % C	Orthorhombique	DO_{11}	$a = 4,5235$ $f = 5,0890$ $c = 6,7433$
	M	Groupe d'espace	Position des atomes de carbone		Stabilité thermique	Température de Curie
	4	Pnma	Interstices prismatiques		Stable en-dessous de 550°C	$212 \pm 3^\circ\text{C}$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J. POMEY *Mém. Scient. Rev. Mét.* 6 (1966) 509
- 2 - P. FAU *Thèses, Nancy*, 1966
- 3 - G. DONZE *Thèses, Nancy* 1958
- 4 - J.M. SCHISSLER & A. SIMON *Bull. Soc. Ch. Fr.* 3 (1967) 767
- 5 - J.M. SCHISSLER & A. SIMON *Communic. 7ème Journées des Aciers Spéciaux, St-Etienne*, mai 1968
- 6 - J.M.R. GENIN *Thèse, Paris* (1970)
- 7 - B.S. LEMENT *Trans. ASM* 45 (1953) 576
- 8 - M. MENSTER *Trans. ASM* 51 (1959) 517
- 9 - B.A. APAEV *Fiz. metal. metalloed* 9 (1960) 400
- 10 - YA.I. KAGAN, I.YA. SIDORENKO *Fiz. metal. metalloed* 13 (1962) 842
- 11 - K.H. JACK *J.I.S.I.* 169 (1951) 26
- 12 - TOMO-O-SATO & T. NISHIZAWA *Japan Inst. Metals* 21 (1957) 6
- 13 - T. BAUMANN & R. FAIVRE *C.R. Ac. Sc.* 254 (1962) 96
- 14 - A. SIMON *C.R. Ac. Sc.* 265 (1967) 970
- 15 - J. GLEN *J.I.S.I.* 195 (1960) 470
- 16 - C.S. ROBERTS *Trans. ASM* 45 (1953) 599
- 17 - W. JELLINGHAUS *Arch. Eisenhüt.* 27 (1956) 433
- 18 - H. GERDIEN *Arch. Eisenhüt.* 30 (1959) 673
- 19 - H.W. KING & S.G. GLOVER *J.I.S.I.* 193 (1959) 123
- 20 - G. KURDJUMOV, L. LYSSAK *Zhur. Tekn. Fiz.* 19 (1949) 525
- 21 - O. KRISEMENT *Arch. Eisenhüt.* 29 (1958) 723
- 22 - R.W. BALUFFI, M. COHEN & B.L. AVERBACH *Trans. ASM* 43 (1951) 497
- 23 - W.S. OWEN *J.I.S.I.* 177 (1954) 145
- 24 - P.J. GAVIN *Thèse, Liverpool*, Juin 1967
- 25 - D.V. WILSON & W.S. OWEN *J.I.S.I.* 203 (1965) 590

- 26 - S.V. RADCLIFFE & E.C. ROLLASON *J.I.S.I.* 191 (1959) 56
- 27 - C. WELLS, W. BATZ & R. MEHL *Trans. AIME*, 188 (1950) 553
- 28 - M. OKA & C.M. WAYMAN *Trans. ASM* 62 (1969) 370
- 29 - V.I. IZOTOV & L.M. UTEVSI *Fiz. metal. metalloved* 25 (1968) 98
- 30 - A.R. COX & M.I. MOUNTFORD *J.I.S.I.* 95 (1967) 342
- 31 - A.G. KHACHATURYAN & M.P. USIKOV *Phys. Stat. sol.* 23 (1967) 745
- 32 - A.G. KHACHATURYAN & T.A. ONISSIMOVA *Fiz. meta. Metalloved* 26 (1968) 973
- 33 - J.F. BREEDIS & C.M. WAYMAN *Trans. AIME*, 224 (1962) 1128
- 34 - P.M. KELLY & J. NUTTING *J.I.S.I.* 197 (1961) 199
- 35 - T. BAUMANN & R. FAIVRE *Rev. Mét.* 60 (1962) 2
- 36 - S. MURPHY & J.A. WHITEMAN *Met. Trans.* 1 (1970) 843
- 37 - M.P. ARBUZOV & B.V. KHAYENKO *Fiz. metal. Metalloved.* 13 (1962) 294
- 38 - M.G.H. WELLS *Acta Met.* 12 (1964) 389
- 39 - H. DIERGARTEN, K.H. MOHLER & L. WEIGEL *Arch. Eisenh.* 2 (1970) 1
- 40 - S. MURPHY & J.A. WHITEMAN *Met. Trans.* 1 (1970) 843
- 41 - J.M. SCHISSLER *Thèse, Nancy*, 1972
- 42 - W. PITSCH & A. SCHRADER *Arch. Eisenh.* 29 (1958) 715
- 43 - C.J. BARTON *Acta Met.* 17 (1969) 1085
- 44 - M. RON, H. SCHECHTER & S. NIEDWIEDZ *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1419
- 45 - P.H. DUNNER & S. MULLER *Acta Met.* 13 (1965) 25
- 46 - A. LORENZO *D.E.A. Nancy*, 1971
- 47 - G. LE CAER, A. SIMON, A. LORENZO & J.M.R. GENIN *Phys. Stat. Solidi* 6 (1971) 97
- 48 - V.A. ILJINA, V.K. KRISKAYA & G.V. KURDJUMOV *Prob. Metallov.* 3 (1952) 95
- 49 - G. KURDJUMOV *Rev. Mét.* 67 (1970) 755
- 50 - E. HANKE, G. ZIEGLER *Rev. Mét.* 65 (1968) 286
- 51 - G.R. SPEICH *Trans. AIME* 245 (1969) 2553
- 52 - W. PITSCH & A. SCHRADER *Arch. Eisenh.* 11 (1958) 715
- 53 - F. MARION & R. FAIVRE *Rev. Mét.* 54 (1958) 459
- 54 - D.V. WILSON *Trans. ASM* 47 (1955) 321
- 55 - D.V. WILSON *Acta Met.* 5 (1957) 293
- 56 - A. MICHEL *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11 (1961) 146
- 57 - M. GREENHOLZ & A. KIDRON *Physica* 40 (1968) 293

- 58 - A. SIMON *C.R. Ac. Sc* 271 (1970) 573
- 59 - S. MURPHY, J.A. WHITEMAN & J.H. WOODHEAD *The Mechanism of Phase transformation in Cryst. Solids Inst. Met. London* (1969) 72
- 60 - Z. NISHIYAMA, A. KORE'EDA & S. KATAGIRI *Trans. Japan Inst. Met.* 5 (1964) 115
- 61 - B. SCHMITT *Thèse, Nancy*, 1971
- 62 - B.E. WARREN *J. Appl. Phys.* 12 (1941) 375
- 63 - A. GUINIER *Théorie et technique de la radiocristallographie Dunod* (1956)
- 64 - R. FRUCHART *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11 (1963) 2653
- 65 - H. BERNAS, I.A. CAMPBELL & R. FRUCHART *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1967) 17
- 66 - BAGARIATSKII *Doklady AN.SSSR* 73 (1950) 1161
- 67 - N.J. PETCH *Acta Cryst.* 6 (1953) 96
- 68 - A.J. DUGGIN *Trans. AIME* 242 (1968) 1091
- 69 - A. SIMON *C.R. Ac. Sc.* 269 (1969) 1269
- 70 - H.A. SCHWARTZ, H.H. JOHNSON & C.H. JUNGE *Trans. Asst.* 17 (1930) 383
- 71 - J. POMEY *Mém. Scient. Rev. Mét.* 55 (1958) 638
Mém. Scient. Rev. Mét. 55 (1958) 725
- 72 - A. BENABDERRAZIK *Thèses, Nancy*, 1966
- 73 - J. BURKE & W.S. OWEN *J.I.S.I.* 176 (1954) 147
- 74 - P. LAURENT & M. FERRY *Fonderie* 149 (1958) 249
Fonderie 152 (1958) 421
- 75 - M.T. LEGER, P. DETREZ *Communic. Journées d'Automne de la Société Fr. Métallurgie* (1966)^o
- 76 - P. CHEVENARD & A. PORTEVIN *Rev. Mét.* 28 (1931) 546
- 77 - S.G. GLOVER *J.I.S.I.* 198 (1962) 102
- 78 - K.R. KINSMAN & J.C. SHYNE *Acta Met.* 15 (1967) 1527
- 79 - T. KO *Acta Met.* 2 (1954) 75
- 80 - R. PRIESTNER & S.G. GLOVER *Acta Met.* 5 (1957) 537
- 81 - J.M. SCHISSLER & G. METAUER *C.R. Ac. Sc.* 270 (1970) 1162
- 82 - C.S. ROBERTS *Trans. AIME* 245 (1953) 203
- 83 - M. COHEN *Trans. AIME* (1969) 251
- 84 - J. BURKE *The kinetics of Phase Transformations in Metals, Pergamon Press* (1965)
- 85 - S. NAGAKURA & S. OKETANI *Trans. ISIJ* 8 (1968) 265

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES	5
I - Préparation des échantillons	5
1 - <u>Elaboration des alliages</u>	5
2 - <u>Mise en forme des échantillons</u>	6
3 - <u>Traitement des échantillons</u>	6
II - Méthodes d'études	7
1 - <u>Dilatométrie différentielle</u>	7
a) Dilatométrie différentielle en température croissant à la vitesse de 300°C/h	7
b) Dilatométrie isotherme	7
2 - <u>Dureté et microdureté</u>	9
a) Dureté	9
b) Microdureté	9
3 - <u>Diffraction des rayons X</u>	9
a) Echantillons massifs	10
b) Carbures extraits	10

4 - <u>Microscopie optique</u>	10
5 - <u>Microscopie électronique</u>	10
a) Préparation des échantillons	11
α - <i>Répliques d'extraction</i>	11
β - <i>Lames minces</i>	11
b) Etudes effectuées en microscopie électronique	14
6 - <u>Effet Mössbauer</u>	15

CHAPITRE II - DESCRIPTION ET ETUDE CINETIQUE DES TRANSFORMATIONS DE LA

MARTENSITE ET DE L'AUSTENITE RESIDUELLE AU COURS DU REVENU 17

I - <u>Etude générale du revenu</u>	17
1 - <u>Etude par dilatométrie différentielle</u>	18
a) Alliage Fe-C-Si à 1,75 % C et 0,54 % Si	18
α - <i>Courbes expérimentales</i>	18
β - <i>Courbes dilatométriques prévues par le calcul</i>	19
b) Alliage Fe-C-Si à 1,42 % C et 3,2 % Si	23
2 - <u>Etude des variations de la dureté et de la micro-dureté avec la température de revenu</u>	24
a) Alliage Fe-C-Si à 1,75 % C et 0,54 % Si	24
α - <i>Etude par dureté</i>	24
β - <i>Etude par microdureté</i>	26
b) Variations de la dureté de l'alliage Fe-C-Si à 1,42 % C et 3,2 % Si	27
3 - <u>Etude par microscopie optique</u>	28
a) Alliage Fe-C-Si à 1,75 % C et 0,54 % Si	28
b) Alliage Fe-C-Si à 1,42 % C et 3,2 % Si	32

4 - Etude par diffraction des rayons X	32
a) Etude de la matrice	34
b) Etude des carbures extraits	35
5 - Etude par microscopie électronique sur répliques d'extraction	38
II - Cinétique des transformations par revenu	41
1 - Alliage Fe-C-Si à 2 % C et 0,5 % Si	43
a) Décomposition de la martensite	43
b) Décomposition de l'austénite résiduelle	45
c) Transformation du carbure ϵ	46
2 - Alliage Fe-C à 2,4 % C	47
3 - Discussion et comparaison des résultats avec ceux que donne la littérature	48
a) Décomposition de la martensite	48
b) Décomposition de l'austénite résiduelle	50
c) Transformation du carbure ϵ	51

CHAPITRE III - PREMIERE ETAPE DU REVENU. DECOMPOSITION DE LA MARTENSITE ET

PRECIPITATION DU CARBURE ϵ	53
I - Martensite brute de trempe	53
1 - Martensite sans aucun revenu	54
a) Etude de la microstructure	54
b) Forme des taches de diffraction	56
2 - Martensite légèrement revenue dans le microscope électronique	59
II - Précipitation du carbure ϵ	61
1 - Morphologie du carbure ϵ	62

2 - <u>Relations d'orientation</u>	65
a) Relation d'orientation 1	67
b) Relation d'orientation 2	71
c) Plan d'accrolement et direction de croissance	72
3 - <u>Passage cristallographique martensite $\alpha' \rightarrow$ ferrite α + carbure ϵ</u>	75
4 - <u>Etude par spectrométrie Mössbauer du carbure ϵ</u>	81
III - <u>Etude par diffraction des rayons X de la décomposition de la martensite</u>	85

CHAPITRE IV - TROISIEME ETAPE DU REVENU : TRANSFORMATION DU CARBURE ϵ ET COALESCENCE OU GRAPHITISATION DE LA CEMENTITE

89

I - <u>Etude de l'évolution des carbures dans l'échantillon mas-</u> <u>sif</u>	90
1 - <u>Morphologie des carbures précipités</u>	90
2 - <u>Nature du carbure précipité</u>	93
a) Etude par microdiffraction des électrons	94
b) Retour sur la diffraction des rayons X	98
c) Etude par spectrométrie Mössbauer	100
α - <i>Résultats</i>	100
β - <i>Interprétation des résultats</i>	106
γ - <i>Explication de la structure du carbure pré-</i> <i>cipité</i>	110
3 - <u>Relations d'orientation $\text{Fe}_\alpha - \text{Fe}_3\text{C}$</u>	115
4 - <u>Relations d'orientation carbure $\epsilon - \text{Fe}_3\text{C}$</u>	118
5 - <u>Passage cristallographique carbure $\epsilon \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$</u>	119
II - <u>Graphitisation de l'alliage à 1,42 % C et 3,2 % de Si</u> ...	124

III - Etude de l'évolution des carbures par chauffage dans le	
<u>microscope électronique</u>	130
1 - <u>Alliage Fe-C-Si à 1,75 % C et 0,54 % Si</u>	130
2 - <u>Alliage Fe-C-Si à 1,42 % C et 3,2 % Si</u>	133
CHAPITRE V - <u>DECOMPOSITION DE L'AUSTENITE RESIDUELLE</u>	139
I - <u>Alliage à 1,75 % C et 0,54 % Si contenant 60 % d'austé-</u>	
<u>nite résiduelle</u>	139
1 - <u>Austénite résiduelle brute de trempe</u>	139
2 - <u>Décomposition de l'austénite résiduelle</u>	141
a) <u>Austénite juste avant sa décomposition (revenu</u>	
à 218°C)	141
b) <u>Austénite résiduelle commençant à se décomposer</u>	
(revenu à 282°C)	142
c) <u>Austénite résiduelle décomposée (revenus à 323,</u>	
335, 365, 410 et 524 °C)	143
d) <u>Nature du carbure précipité au cours de la dé-</u>	
composition de l'austénite résiduelle	146
3 - <u>Transformation martensitique dans l'austenite rési-</u>	
<u>duelle après revenu à basse température</u>	148
II - <u>Alliage à 1,42 % C et 3,2 % Si</u>	151
1 - <u>Etude par diffraction des rayons X</u>	151
2 - <u>Etude par microscopie électronique</u>	153
a) <u>Austénite résiduelle avant décomposition</u>	153
b) <u>Première étape de la décomposition de l'austéni-</u>	
<u>te résiduelle</u>	153
c) <u>Deuxième étape de la décomposition de l'austénite</u>	
<u>résiduelle</u>	155
CONCLUSIONS	159
ANNEXE 1	
ANNEXE 2	
ANNEXE 3	
BIBLIOGRAPHIE	
TABLE DES MATIERES	

NOM DE L'ETUDIANT : SIMON André

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



J.R. HELLUY

